

ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER AND METHOD FOR FORMING IMAGE**Publication number:** JP2001290302**Publication date:** 2001-10-19**Inventor:** YAMAZAKI HIROSHI; SHIRASE AKIZO; KOUNO
MASANORI; YAMADA HIROYUKI**Applicant:** KONISHIROKU PHOTO IND**Classification:****- international:** **G03G9/08; G03G9/087; G03G9/08; G03G9/087; (IPC1-7): G03G9/08; G03G9/087****- european:****Application number:** JP20000104697 20000406**Priority number(s):** JP20000104697 20000406**Report a data error here****Abstract of JP2001290302**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrostatic charge image developing toner which can form images with excellent developability and reproducibility for thin lines and with high picture quality for a long time, and to provide a method for forming an image by which images with excellent developability and reproducibility for thin lines and with high picture quality can be stably formed for a long time. **SOLUTION:** In the electrostatic charge image developing toner containing an external additive and toner particles comprising at least a resin and a coloring agent, the coefficient of variation in the shape coefficient of the toner particles is $\leq 16\%$ and the coefficient of variation in number in the grain size distribution is $\leq 27\%$. The external additive contains a titanate compound.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(3)

3

期させて顕像化することを特徴とする請求項22に記載の画像形成方法。

【請求項24】 形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であるトナーを飛翔させて顕像化することを特徴とする請求項22に記載の画像形成方法。

【請求項25】 角がないトナー粒子の割合が50個数%以上であるトナーを飛翔させて顕像化することを特徴とする請求項22～24の何れか1項に記載の画像形成方法。

【請求項26】 トナー粒子の個数平均粒径が3～8 μ mであるトナーを飛翔させて顕像化することを特徴とする請求項22～25の何れか1項に記載の画像形成方法。

【請求項27】 トナー粒子の粒径をD(μ m)とするとき、自然対数1nDを横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおける最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m1)と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m2)との和(M)が70%以上であるトナーを飛翔させて顕像化することを特徴とする請求項22～26の何れか1項に記載の画像形成方法。

【請求項28】 少なくとも重合性単量体を水系媒体中で重合せしめて得られるトナーを飛翔させて顕像化することを特徴とする請求項22～27の何れか1項に記載の画像形成方法。

【請求項29】 少なくとも樹脂粒子を水系媒体中で重合させて得られるトナーを飛翔させて顕像化することを特徴とする請求項22～28の何れか1項に記載の画像形成方法。

【請求項30】 感光体上に形成された静電潜像を現像剤搬送部材上に形成された現像剤層に対向させて、少なくとも樹脂と着色剤とからなるトナー粒子と外添剤を含む画像形成用トナーにより顕像化する現像工程を有する請求項29において、該トナーは、角がないトナー粒子の割合が50個数%以上であり、個数分布における個数変動係数が27%以下であるトナー粒子であり、且つ該外添剤がチタン酸化化合物を含有してなることを特徴とする画像形成方法。

【請求項31】 形状係数が1.0～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であるトナーを飛翔させて顕像化することを特徴とする請求項30に記載の画像形成方法。

【請求項32】 形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であるトナーを飛翔させて顕像化することを特徴とする請求項30に記載の画像形成方法。

【請求項33】 トナー粒子の個数平均粒径が3～8 μ mであるトナーを飛翔させて顕像化することを特徴とする請求項30～32の何れか1項に記載の画像形成方法。

【請求項34】 トナー粒子の粒径をD(μ m)とするとき、自然対数1nDを横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおける最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m1)と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m2)との和(M)が70%以上であるトナーを飛翔させて顕像化することを特徴とする請求項30～33の何れか1項に記載の画像形成方法。

【請求項35】 少なくとも重合性単量体を水系媒体中で重合せしめて得られるトナーを飛翔させて顕像化することを特徴とする請求項30～34の何れか1項に記載の画像形成方法。

【請求項36】 少なくとも樹脂粒子を水系媒体中で重合させて得られるトナーを飛翔させて顕像化することを特徴とする請求項30～35の何れか1項に記載の画像形成方法。

【請求項37】 感光体上に形成された静電潜像を現像剤搬送部材上に形成された現像剤層に対向させて、少なくとも樹脂と着色剤とからなるトナー粒子と外添剤を含む画像形成用トナーにより顕像化する現像工程を有する請求項36において、該トナーは、角がないトナー粒子の割合が50個数%以上であり、個数分布における個数変動係数が27%以下であるトナー粒子であり、且つ該外添剤がチタン酸化化合物を含有してなることを特徴とする画像形成方法。

【請求項38】 形状係数が1.0～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であるトナーを飛翔させて顕像化することを特徴とする請求項37～38の何れか1項に記載の画像形成方法。

4

る請求項30～32の何れか1項に記載の画像形成方法。

【請求項34】 トナー粒子の粒径をD(μ m)とするとき、自然対数1nDを横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおける最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m1)と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m2)との和(M)が70%以上であるトナーを飛翔させて顕像化することを特徴とする請求項30～33の何れか1項に記載の画像形成方法。

【請求項35】 少なくとも重合性単量体を水系媒体中で重合せしめて得られるトナーを飛翔させて顕像化することを特徴とする請求項30～34の何れか1項に記載の画像形成方法。

【請求項36】 少なくとも樹脂粒子を水系媒体中で重合させて得られるトナーを飛翔させて顕像化することを特徴とする請求項30～35の何れか1項に記載の画像形成方法。

【請求項37】 感光体上に形成された静電潜像を現像剤搬送部材上に形成された現像剤層に対向させて、少なくとも樹脂と着色剤とからなるトナー粒子と外添剤とを含む画像形成用トナーにより顕像化する現像工程を有する請求項36において、該トナーは、形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であり、形状係数の変動係数が16%以下であるトナー粒子であり、且つ該外添剤がチタン酸化化合物を含有してなることを特徴とする画像形成方法。

【請求項38】 角がないトナー粒子の割合が50個数%以上であるトナーを飛翔させて顕像化することを特徴とする請求項37に記載の画像形成方法。

【請求項39】 トナー粒子の個数平均粒径が3～8 μ mであるトナーを飛翔させて顕像化することを特徴とする請求項37に記載の画像形成方法。

【請求項40】 トナー粒子の粒径をD(μ m)とするとき、自然対数1nDを横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおける最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m1)と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m2)との和(M)が70%以上であるトナーを飛翔させて顕像化することを特徴とする請求項37～39の何れか1項に記載の画像形成方法。

【請求項41】 少なくとも重合性単量体を水系媒体中で重合せしめて得られるトナーを飛翔させて顕像化することを特徴とする請求項37～40の何れか1項に記載の画像形成方法。

【請求項42】 少なくとも樹脂粒子を水系媒体中で重合させて得られるトナーを飛翔させて顕像化することを特徴とする請求項37～41の何れか1項に記載の画像形成方法。

【請求項43】 トナー粒子の個数平均粒径が3～8 μ mであるトナーを飛翔させて顕像化することを特徴とする請求項37～42の何れか1項に記載の画像形成方法。

【請求項44】 トナー粒子の粒径をD(μ m)とするとき、自然対数1nDを横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおける最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m1)と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m2)との和(M)が70%以上であるトナーを飛翔させて顕像化することを特徴とする請求項37～43の何れか1項に記載の画像形成方法。

【請求項45】 少なくとも重合性単量体を水系媒体中で重合せしめて得られるトナーを飛翔させて顕像化することを特徴とする請求項37～44の何れか1項に記載の画像形成方法。

【請求項46】 少なくとも樹脂粒子を水系媒体中で重合させて得られるトナーを飛翔させて顕像化することを特徴とする請求項37～45の何れか1項に記載の画像形成方法。

【請求項47】 感光体上に形成された静電潜像を現像剤搬送部材上に形成された現像剤層に対向させて、少なくとも樹脂と着色剤とからなるトナー粒子と外添剤を含む画像形成用トナーにより顕像化する現像工程を有する請求項46において、該トナーは、角がないトナー粒子の割合が50個数%以上であり、個数分布における個数変動係数が27%以下であるトナー粒子であり、且つ該外添剤がチタン酸化化合物を含有してなることを特徴とする画像形成方法。

【請求項48】 形状係数が1.0～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であるトナーを飛翔させて顕像化することを特徴とする請求項47～48の何れか1項に記載の画像形成方法。

(4)

5

画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】
【発明の属する技術分野】 本発明は、複写機、プリンタ等に用いられる静電荷現像用トナーおよび画像形成方法に関するものである。

【0002】
【従来の技術】 近年、複写機、プリンタ、ファクシミリ等の画像形成技術の発達には著しく、その中で最も多く用いられているのは、電子写真方式に代表される静電荷像による画像形成方法に属するものである。

【0003】その理由は、この画像形成方法が高画質画像を高速で形成出来ること、モノクロだけでなくカラー画像形成も可能なこと、長期の使用にも耐えうる耐久性、安定性を有していることによることである。

【0004】しかし、最近その求められる水準は次第に高くなり、従来なら十分なレベルとされていたものも、さらなる向上を求められる様になっている。特に画質向上への要望が高くなり、そのためにトナー粒子(実態には着色粒子と言うべきであらうが、これをトナー粒子と呼ぶことが多い)を小粒径化する傾向が顕著である。

【0005】しかし、小粒径化されたトナーではその十分な帯電量を付与することが困難になっている。その理由としては、粒子が小さいために、その表面積が大きくなり、また、ファンデーション力も大きくなっており、帯電付与部材と十分に摩擦しない等が挙げられよう。このため、小粒径のトナーを使用した場合、トナー飛散やカブリ等の問題が発生することが多い。さらには、小粒径であるために解像度が向上することが期待されるものの、予想されるほどには解像度が改善されていないことが多い。

【0006】
【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記課題を解決するためになされたものである。

【0007】即ち、本発明の目的は、現像性および細線再現性に優れ、高画質な画像を長期にわたって安定的に形成することができ、静電荷現像用トナーを提供することにある。

【0008】本発明の他の目的は、現像性および細線再現性に優れ、高画質な画像を長期にわたって安定的に形成することができ、静電荷現像用トナーを提供することにある。

【0009】
【課題を解決するための手段】 本発明の目的は、前記請求項1～42の何れか1項の静電荷現像用トナー、あるいは画像形成方法を探ることにより達成される。

【0010】上記した如く、本発明が解決しようとする課題として、現像性、細線再現性に優れ、高画質な画像を長期にわたって形成することができ、トナー及び画像形成方法を提供することにある。以下、本発明について

6

詳述する。

【0011】本発明者等はキャリア、現像スリーフ、帯電付与部材を汚染しやすいトナー粒子について検討を行った結果、画像形成工程を繰り返した場合に、形状が不揃いなトナー粒子、および角部分の理由により明確に汚染しやすい傾向となった。この理由については明確ではないが、トナー粒子の形状が不揃いである場合には、現像装置内部での摩擦等による機械的ストレスを受けやすく、過大なストレスが加わる部分が発生することによってトナー組成物が静電荷物質に移行して付着し、トナーの帯電性を低下させると推定した。

【0012】又、このようなストレスの加わり方の違いは、トナー粒子の粒径によって異なり、粒子径の小さいものの方が付着力が高いために、ストレスを受けた場合に汚染しやすい結果となった。トナー粒子径が大きいものでは、このような汚染は発生しにくくなるが、解像度等の画質が低下する問題が発生する。

【0013】さらに、このような汚染に対しては、初期のトナーの帯電量分布も重要である。帯電量分布が高い場合には、画像形成工程においていづれも選択現象が発生し、現像されにくいトナー粒子が現像装置内部に蓄積して現像性が低下する問題や、蓄積したトナーが保期間にわたってストレスを受けることにより、汚染が発生したり、その表面性が変化して帯電性が低下し、弱帯電性あるいは逆帯電性のトナーとなった画質が低下する問題が発生する。

【0014】このトナーの帯電量分布について検討した結果、トナーの帯電量分布をきわめてシャープなものとするためには、トナー粒子の粒径のパラツキを小さく制御すると共に、形状のパラツキも小さく制御する必要があることが判明した。トナーの帯電量分布をきわめてシャープにすることで、トナー帯電量を低く設定した場合にも、長期にわたって安定した帯電性を得ることが可能となる。

【0015】本発明者等は、鋭意検討した結果、上記特定の粒子形状、分布をもつトナー粒子と、チタン酸化化合物を含有する外添剤を併用することにより、本発明の目的が達成できることを見いだした。

【0016】即ち、小粒径トナーでの帯電性を維持するために、帯電付与能力のある外添剤を添加することが効果的であることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0017】この素材としては、チタン酸化化合物を使用するのがよい。この化合物の帯電安定化効果が大い理由として明確ではないが、高帯電体であることがその理由と考えられる。高帯電体であるチタン酸化化合物を使用することにより、小粒径トナーの帯電付与能力を拡大し、帯電性の安定化を計ることが出来ることと推定される。

【0018】チタン酸化化合物の例としては、チタン酸スズ、チタン酸バリウム、チタン酸カルシウム、チタン酸鉛、チタン酸マグネシウム、チタン酸コバルト、チタン酸ニッケル、チタン酸銅、チタン酸鉄、チタン酸マンガン、チタン酸亜鉛、チタン酸セリウム、チタン酸ランタン、チタン酸イットリウム、チタン酸ホウ素、チタン酸モリブデン、チタン酸バナジウム、チタン酸クロム、チタン酸ニオブ、チタン酸タングステン、チタン酸ジルコニウム、チタン酸ハフニウム、チタン酸コバ

(5)

7
ム、チタン酸マグネシウム等を挙げることができる。

【0019】このものの粒子径は数平均一次粒子径で100～2000nm、好ましくは200～1000nmである。この粒径が上記より小さい場合には帯電付着性が低下し、帯電性の安定化への寄与が低下する可能性がある。一方、粒径が上記範囲より大きいとトナー粒子より逆離れやすく、感光体等への付着が増大し、感光体へのキズが発生しやすくなる問題がある。

【0020】このものの添加量は、トナー中に対して0.1～10.0質量%、好ましくは0.3～5.0質量%、さらに好ましくは0.4～2.0質量%であることが好ましい。この範囲より少ない添加量では帯電安定化等の効果が発生できない場合があり、また、添加量がこの範囲を超える場合にはチタン酸化合物のトナーからの脱離などの現象が発生し、感光体に対するキズの発生などの問題が発生する場合がある。

【0021】本発明の外添剤以外に他の外添剤を併用してもよい。具体的には、無機微粒子や有機微粒子などの微粒子を添加することができる。

【0022】この無機微粒子としては、シリカ、チタニア、アルミナ等の無機酸化物粒子の使用が好ましく、さらに、これら無機微粒子はシランカップリング剤やチタニカップリング剤等によって疎水化処理されていることが好ましい。疎水化処理の程度としては特に限定されるものではないが、メタノールウェット法により40～95のもの好ましい。メタノールウェット法とは、メタノールに対する濡れ性を評価するものである。この方法は、内容量200mlのビーカー中に入れた蒸留水50mlに、測定対象の無機微粒子を0.2g增量し添加する。メタノールを先端が液体中に浸きざれているビュレットから、ゆっくり攪拌した状態で無機微粒子の全体が濡れるまでゆっくり滴下する。この無機微粒子を完全に濡らすために必要なメタノールの量をa(ml)とした場合に、下記式により疎水化度が算出される。

【0023】疎水化度 $= (a / (a + 50)) \times 100$
この外添剤の添加量としては、トナー中に0.1～5.0質量%、好ましくは0.5～4.0質量%である。また、外添剤としては種々のものを組み合わせて使用してもよい。

【0024】一方、トナー粒子については、形状係数の変動係数が16%以下であり、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であるトナー粒子から構成されるトナーを使用することで、現像性、細線再現性に優れ、高画質な画像を長期にわたって形成することができることを見出し、第1の本発明（請求項1～8に記載）の完成に至ったものである。

【0025】さらに本発明等は、個々のトナー粒子の微小な形状に着目して検討を行った結果、現像装置内部において、トナー粒子の角部分の形状が変化して丸くな

8

り、その部分が汚染を発生させていることが判明した。この理由については明確ではないが、角部分にはストレスが加わりやすく、この部分の摩耗、破断によってトナー組成物が被汚染物質に移行して付着し、トナーの帯電性を低下させると推定した。

【0026】又、摩擦帯電によってトナー粒子に電荷を付与する場合には、特に角部分では電荷が集中しやすくなり、トナー粒子の帯電が不均一になりやすいと推定される。

【0027】即ち、角がないトナー粒子の割合を50個数%以上とし、個数粒度分布における個数変動係数を27%以下に制御されたトナー粒子から構成されるトナーを使用することによって、現像性、細線再現性に優れ、高画質な画像を長期にわたって形成することができるところを見出し、第2の本発明（請求項9～15に記載）の完成に至ったものである。

【0028】さらに、トナーを特定の形状としてその形状を揃えた場合にも、トナー組成物による汚染が減少し、帯電量分布がシャープとなることが判明した。

【0029】すなわち、形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であり、形状係数の変動係数が16%以下であるトナーを使用することでも、現像性、細線再現性に優れ、高画質な画像を長期にわたって形成することができるところを見出し、第3の本発明（請求項16～21に記載）の完成に至ったものである。

【0030】又、感光体と現像剤を対向させてトナーにより顕像化する現像工程を含む画像形成方法があり、カラートナーを複数重ねて画像を形成する多色画像形成方法や非接触状態でトナーを飛翔させる画像形成方法等がある。カラートナーの現像では4色のトナーを使用し、色重ねを行うことで色再現性を計っている。このため、トナー自体の付着量の变化、いわゆる現像性の变化があると、色再現性に問題を生じてしまう。また、非接触現像ではトナーを現像領域で飛翔させる画像形成方法であることから、トナー自体の帯電性の変動がそのまま飛翔の運動につながり、選択現象などの問題が発生しやすい。

【0031】本発明のトナー粒子とチタン酸化合物よりなる外添剤を併用することにより、前述した様に、帯電量分布がシャープであり、長期にわたって安定した帯電性を保持させることが可能なものであるため、上記の画像形成方法において現像性、細線再現性に優れ、高画質な画像を長期にわたって形成することができる大きな効果が発揮されることを見出し、第4、5及び6の本発明（請求項22～42に記載）の完成に至ったものである。

【0032】本発明のトナーの「形状係数」は、下記式により示されるものであり、トナー粒子の丸さの度合いを示す。

9

【0033】
形状係数 $= ((\text{最大径}/2)^{2\alpha}) / \text{投影面積}$
ここに、最大径とは、トナー粒子の平面上への投影像を2本の平行線ではさんだとき、その平行線の間隔が最大となる粒子の幅をいう。また、投影面積とは、トナー粒子の平面上の投影像の面積をいう。

【0034】本発明では、この形状係数は、走査型電子顕微鏡により2000倍にトナー粒子を拡大した写真を撮影し、ついでこの写真に基づいてSCANNING IMAGE ANALYZER（日本電子社製）を使用して写真画像の解析を行うことにより測定した。この際、100個のトナー粒子を使用して本発明の形状係数を上記算出式にて測定したものである。

【0035】本発明のトナーにおいては、この形状係数が1.0～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合を65個数%以上とすることが好ましく、より好ましくは、70個数%以上である。さらに好ましくは、この形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合を65個数%以上とすることであり、より好ましくは、70個数%以上である。

【0036】この形状係数が1.0～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であることにより、転写材に転写されたトナー層におけるトナー粒子の充填密度が高くなって定着性が向上し、オフセットが発生しにくくなる。また、トナー粒子が破砕しにくくなくて帯電付着材材の汚染が減少し、トナーの帯電性が安定する。

【0037】本発明においては、この形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合を65個数%以上とすることが必要であり、好ましくは、70個数%以上である。

【0038】この形状係数を制御する方法は特に限定されるものではない。例えば、トナー粒子を熱気流中に噴霧する方法、トナー粒子を気相中において衝撃力による機械的エネルギーを繰り返して付与する方法、トナーを溶解しない溶媒中に添加し旋回流を付与する方法等により、形状係数を1.0～1.6または1.2～1.6にしたトナー粒子を調整し、これを通常のトナー中へ本発明の範囲内になるように添加して調整する方法がある。また、いわゆる重合法トナーを調整する段階で全体の形状を制御し、形状係数を1.0～1.6または1.2～1.6に調整したトナー粒子を同様に通液に通常のトナーへ添

加して調整する方法がある。

【0039】上記方法の中では重合法トナーが製造方法として簡便である点と、粉砕トナーに比較して表面の均一性に優れる点等が好ましい。

【0040】本発明のトナーの「形状係数の変動係数」は下記式から算出される。

変動係数 $(\%) = (S_1 / K) \times 100$
式中、S₁は100個のトナー粒子の形状係数の標準偏

(6)

10

差を示し、Kは形状係数の平均値を示す。

【0041】この形状係数の変動係数は16%以下であり、好ましくは14%以下である。形状係数の変動係数が16%以下であることにより、帯電量分布がシャープとなり画質が向上する。

【0042】このトナーの形状係数および形状係数の変動係数を、極めてロットのバラツキなく均一に制御するために、本発明のトナーを構成する樹脂粒子（重合体粒子）を調製（重合）、当該樹脂粒子を融着、形状制御させる工程において、形成されつつあるトナー粒子（着色粒子）の特性をモニタリングしながら適正な工程終了時期を決めてよい。

【0043】モニタリングするとは、インラインに測定装置を組み込みその測定結果に基づいて、工程条件の制御をするという意味である。すなわち、形状などの測定をインラインに組み込んで、例えば樹脂粒子を水系媒体中で重合あるいは融着させることで形成する重合法トナーでは、融着などの工程で逐次サンプリングを実施しながら形状や粒径を測定し、所望の形状になった時点で反応を停止する。

【0044】モニタリング方法としては、特に限定されるものではないが、フロー式粒子像分析装置FPIA-2000（東亜医用電子社製）を使用することができ、本装置は試料液を通過させてリアルタイムで画像処理を行うことで形状をモニタリングできるため好適である。すなわち、反応場よりポンプなどを使用し、常時モニターし、形状などを測定することを行い、所望の形状などになった時点で反応を停止するものである。

【0045】本発明のトナーの個数粒度分布および個数変動係数はコーンカウンター-TA-11あるいはコーンカウンターサイザー（コーンカウンター社）で測定されるものである。本発明においてはコーンカウンターを用い、粒度分布を出力するインターフェース（日科機製）、パーソナルコンピュータを接続して使用する。前記コーンカウンターサイザーにおいて使用するフィルターとしては100μmのものを用いて、2μm以上のトナーの体積、個数を測定して粒度分布および平均粒径を算出した。個数粒度分布とは、粒子径に対するトナー粒子の相対度数を表すものであり、個数平均粒径とは、個数粒度分布におけるメジアン径を表すものである。トナーの「個数粒度分布における個数変動係数」は下記式から算出される。

【0046】
個数変動係数 $(\%) = (S_2 / D_n) \times 100$
式中、S₂は個数粒度分布における標準偏差を示し、D_nは個数平均粒径（μm）を示す。

【0047】本発明において個数変動係数は27%以下であり、好ましくは25%以下である。個数変動係数が27%以下であることにより、帯電量分布がシャープとなり、転写効率が高くなって画質が向上する。

50

(7)

11

【0048】本発明のトナーにおける個数変動係数を制御する方法は特に限定されるものではない。例えば、トナー粒子を風力により分級する方法も使用できるが、個数変動係数をより小さくするために液中での分級が効果的である。この液中で分級する方法としては、遠心分離機を用い、回転数を制御してトナー粒子径の違いにより生じる沈降速度差に応じてトナー粒子を分別回収し調製する方法がある。

【0049】特に懸濁重合法によりトナーを製造する場合、個数粒度分布における個数変動係数を2.7%以下とするためには分級操作が必須である。懸濁重合法では、重合前に重合性単量体を水系媒体中にトナーとしての所望の大きな油滴に分散させることが必要である。すなわち、重合性単量体の大きな油滴に対して、ホモキザイ化剤やモノジナイザーなどによる機械的な剪断を繰り返して、トナー粒子程度の大きさまで油滴を小さくすることとなるが、このような機械的な剪断による方法では、得られる油滴の個数粒度分布は広いものとなり、従って、これを重合してなるトナーの粒度分布も広いものとなる。このために分級操作が必須となる。

【0050】本発明のトナーを構成するトナー粒子中、角がないトナー粒子の割合は5.0個数%以上であることが必要とされ、この割合が7.0個数%以上であることが好ましい。

【0051】角がないトナー粒子の割合が5.0個数%以上であることにより、磨耗、破断しやすいトナー粒子および電荷の集中する部分を有するトナー粒子が減少することとなり、帯電量がシャープとなった、帯電性も安定し、良好な画質を長期にわたって形成できる。

【0052】ここに、「角がないトナー粒子」とは、電荷の集中するような突部またはストレスにより磨耗しやすいような突部を實質的に有しないトナー粒子を言い、具体的には以下のトナー粒子を角がないトナー粒子という。すなわち、図11(a)に示すように、トナー粒子Tの長径をLとすると、半径(L/10)の円Cで、トナー粒子Tの周囲線に対し1点で内側に接しつつ内側をころがした場合には、当該円CがトナーTの外側に實質的にはみださなない場合を「角がないトナー粒子」という。「實質的にはみださなない場合」とは、はみ出す円が存在する突起が1箇以下である場合をいう。また、トナー粒子の投影像を2本の平行線ではさんだとき、その平行線の間隔が最大となる粒子の幅をいう。なお、図11(b)および(c)は、それぞれ角のあるトナー粒子の投影像を示している。

【0053】角がないトナー粒子の割合の測定は次のようにして行った。まず、走査型電子顕微鏡によりトナー粒子を拡大した写真を撮影し、さらに拡大して15.0倍の写真を得る。次のこの写真像について前記の角の有無を測定する。この測定を100個のトナー粒

12

子について行った。

【0054】角がないトナーを得る方法は特に限定されるものではない。例えば、形状係数を制御する方法として前述したように、トナー粒子を熱気流中に噴霧する方法、またはトナー粒子を気相中において衝撃力による機械的エネルギーを繰り返して付与する方法、あるいはトナーを溶解しない溶媒中に添加し、旋回流を付与することによって得ることができる。

【0055】また、樹脂粒子を会合あるいは融着させることで形成する重合法トナーにおいては、融着停止段階では融着粒子表面には多くの凹凸があり、表面は平滑でないが、形状制御工程での温度、攪拌速の回転数および操作時間等の条件を適当なものとするによって、角がないトナーが得られる。これらの条件は、樹脂粒子の物性により変わるものであるが、例えば、樹脂粒子のガラス転移点温度以上で、より高回転数とすることにより、表面は滑らかとなり、角がないトナーが形成できる。

【0056】本発明のトナーの粒径は、個数平均粒径で3~8μmのもの好ましい。この粒径は、重合法によりトナー粒子を形成させる場合には、後に詳述するトナーの製造方法において、凝集剤の濃度や有機溶媒の添加量、または融着時間、さらには重合体自体の組成によって制御することができ。

【0057】個数平均粒径が3~8μmであることにより、転写効率が高くかつハーフトーンの画質が向上し、細線やドット等の画質が向上する。

【0058】本発明のトナーとしては、トナー粒子の粒径をD(μm)とすると、自然対数1nDを横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最粗階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m1)と、前記最粗階級の次に細度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m2)との和(M)が70%以上であるトナーであることが好ましい。

【0059】相対度数(m1)と相対度数(m2)との和(M)が70%以上であることにより、トナー粒子の粒度分布の分散が狭くなるので、当該トナーを画像形成工程に用いることにより選択現像の発生を確実に抑制することができる。

【0060】本発明において、前記の個数基準の粒度分布を示すヒストグラムは、自然対数1nD(D:個々のトナー粒子の粒径)を0.23間隔で複数の階級(0~0.23:0.23~0.46:0.46~0.69:0.69~0.92:0.92~1.15:1.15~1.38:1.38~1.61:1.61~1.84:1.84~2.07:2.07~2.30:2.30~2.53:2.53~2.76...)に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムであり、このヒストグラムは、T記の条件に従って、コールタマナチサイズ

(8)

13

ーにより測定されたサンプルの粒径データを、1/〇ユニットを介してコンピュータに転送し、当該コンピュータにおいて、粒度分布分析プログラムにより作成されたものである。

【0061】(測定条件)

(1)アパーチャ:100μm

(2)サンプル調製法:電解法[ISOTON R-1 1(ノールターサイエントフィックスジャパン社製)] 50~100mlに界面活性剤(中性洗剤)を適量加えて攪拌し、これに測定試料10~20mgを加える。この系を超音波分散機にて1分間分散処理することにより調製する。

【0062】従来公知のトナーとの対比

本発明のトナーと比較しながら、従来知られているトナーの上記の数値を説明する。この数値は製造方法、条件により異なるものであることには言うまでもない。

【0063】通常の粉砕法トナーの場合、形状係数が1.2~1.6であるトナー粒子の割合は60個数%程度である。このものの形状係数の変動係数は20%程度である。また、粉砕法では破砕を繰り返しながら粒径を小さくするために、トナー粒子に角部分が多くなり、角がないトナー粒子の割合は30個数%以下である。従って、形状を揃えて、角部分がなく、丸みのあるトナーを得ようとする場合には、形状係数を制御する方法として前記した様に凝着により球粒化する処理が必要となる。また、個数粒度分布における個数変動係数は、粉砕後の分級操作が1回である場合には、30%程度であり、個数変動係数を2.7%以下とするためには、さらに分級操作を繰り返す必要がある。

【0064】懸濁重合法によるトナーの場合、従来は層流中において重合されるため、ほぼ球状のトナー粒子が得られ、例えば特開昭56-130762号公報に記載されたトナーでは、形状係数が1.2~1.6であるトナー粒子の割合が20個数%程度となり、また形状係数の変動係数も18%程度となる。また、個数粒度分布における個数変動係数を制御する方法として前記した様に、重合性単量体の大きな油滴に対して、機械的な剪断を繰り返して、トナー粒子程度の大きさまで油滴を小さくするため、油滴の分布は広くなく、従って得られるトナーの粒度分布は広く、個数変動係数は3.2%程度と大きいものであり、個数変動係数を小さくするためには分級操作が必要である。

【0065】樹脂粒子を会合あるいは融着させることで形成する重合法トナーにおいては、例えば特開昭63-186253号公報に記載されたトナーでは、形状係数が1.2~1.6であるトナー粒子の割合は60個数%程度であり、また形状係数の変動係数は18%程度であり、更に角がないトナー粒子の割合も44個数%程度である。さらに、トナーの粒度分布は広く、個数変動係数

14

は30%であり、個数変動係数を小さくするためには分級操作が必要である。

【0066】トナーの製造方法

本発明のトナーは、少なくとも重合性単量体を水系媒体中で重合せしめて得られるトナーであることが好ましく、また、少なくとも樹脂粒子を水系媒体中で会合させて得られるトナーであることが好ましい。以下、本発明のトナーを製造する方法について詳細に説明する。

【0067】本発明のトナーは、懸濁重合法や、必要な添加剤の乳化液を加えた液中(水系媒体中)にて単量体を乳化重合して微粒の重合体粒子(樹脂粒子)を調製し、その後、有機溶媒、凝集剤等を添加して当該樹脂粒子を会合する方法で製造することができる。ここで「会合」とは、前記樹脂粒子が複数個融着することをいい、当該樹脂粒子と他の粒子(例えば着色剤粒子)とが融着する場合も含むものとする。

【0068】本発明のトナーを製造する方法の一例を示せば、重合性単量体中に着色剤と必要に応じて増粘剤、荷電剤、さらに重合開始剤等の各種構成材料を添加し、ホモジナイザー、サンドミル、サンドグラインダー、超音波分散機などで重合性単量体に各種構成材料を溶解あるいは分散させる。この各種構成材料が溶解あるいは分散された重合性単量体を分散安定剤に含有した水系媒体中にホモキザイ化剤やモノジナイザーを使用し、トナーとしての所望の大きさの油滴に分散させる。その後、攪拌機構が後述の攪拌翼である反応装置(攪拌槽)へ移し、加熱することで重合反応を進行させる。反応終了後、分散安定剤を除去し、濾過、洗浄し、さらに乾燥することで本発明のトナーを調製する。

【0069】なお、本発明でいうところの「水系媒体」とは、少なくとも水が50質量%以上含有されたものを示す。

【0070】また、本発明のトナーを製造する方法として樹脂粒子を水系媒体中で会合あるいは融着させて調製する方法も挙げることができる。この方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、特開平5-265252号公報や同6-329947号公報、同9-15904号公報に示す方法を挙げることができる。すなわち、樹脂粒子と着色剤などの構成材料の分散粒子、あるいは樹脂および着色剤等より構成される微粒子を微粒子以上会合させる方法、特に水中にてこれらを乳化剤を用いて分散させた後に、臨界凝集速度以上の凝集剤を加え折させると同時に、形成された重合体自体のガラス転移点温度以上で加熱融着させて微着粒子を形成しつつ徐々に粒径を成長させ、目的の粒径となるところで水を多量に加えて粒径成長を停止し、さらに加熱、攪拌しながら粒子表面を平滑にして形状を制御し、その粒子を含有状態のまま運動状態で加熱乾燥することにより、本発明のトナーを形成することができる。なお、ここにおいて凝集剤と同時に水に対して無限溶解する溶媒を加えても

(9)

15

よい。

【0071】樹脂を構成する重合性単量体として使用されるものは、スチレン、 α -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 $3,4$ -ジクロロスチレン、 p -フェニルスチレン、 p -エチルスチレン、 $2,4$ -ジメチルスチレン、 p -tert-ブチルスチレン、 p - n -ヘキシルスチレン、 p -tert-ブチルスチレン、 p - n -ノニルスチレン、 p - n -オクタルスチレン、 p - n -ドデシルスチレンの様なスチレンあるいはスチレン誘導体、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n -ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 n -オクチル、メタクリル酸 2 -エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸 α -メチル n -エチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル誘導体、アクリル酸メチル、アクリル酸 n -ブチル、アクリル酸 n -オクチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 n -オクチル、アクリル酸 2 -エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル誘導体、エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン系ビニル類、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等のビニルエステル類、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルヘキシルケトン等のビニルケトン類、 N -ビニルピロリドン、 N -ビニルカルバゾール、 N -ビニルピロリドンの N -ビニル化合物、ビニルナフタレン、ビニルピリジン等のビニル化合物類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリル酸あるいはメタクリル酸誘導体がある。これらビニル系単量体は単独あるいは組み合わせで使用することができ。

【0072】また、樹脂を構成する重合性単量体としてイオン性樹脂を有するものを組み合わせて用いることがさらに好ましい。例えば、カルボキシル基、スルフォ基、リン酸基等の置換基を単量体の構成基として有するもので、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、クイ皮酸、フマール酸、マレイン酸モノアルキルエステル、イタコン酸モノアルキルエステル、スチレンスルフォ酸、アリルスルフォコハク酸、 2 -アクリルアミド- 2 -メチルプロパンスルフォ酸、アジドホスホホキシエチルメタクリレート、 3 -クロロ- 2 -アジドホスホホキシプロピルメタクリレート等が挙げられる。

【0073】さらに、ジビニルベンゼン、エチレングリ

16

コールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジェチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート等の多官能性ビニル類を使用して架橋構造の樹脂とすることも可能。【0074】これら重合性単量体はラジカル重合開始剤を用いて重合することができる。この場合、懸濁重合法では油溶性重合開始剤を用いることができる。この油溶性重合開始剤としては、 $2,2'$ -アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、 $2,2'$ -アゾビス(アチロニトリル)、 $1,1'$ -アゾビス(シクロヘキサノ- 1 -カルボニトリル)、 $2,2'$ -アゾビス(4-メトキシ- $2,4$ -ジメチルバレロニトリル)、アゾビス(ソバチロニトリル)等のアゾ系またはジアゾ系重合開始剤、ベンゾイルパーオキシサイド、メチルエチルケトンペルオキシサイド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシサイド、 t -ブチルヒドロペルオキシサイド、 t -ブチルペルオキシサイド、ジキミルペルオキシサイド、 $2,4$ -ジクロロベンゾイルペルオキシサイド、ラウロイルペルオキシサイド、 $2,2$ -ビス(4,4'- t -ブチルペルオキシシクロヘキシル)プロパン、トリス-(t -ブチルペルオキシシクロヘキシル)アジンなどの過酸化物系重合開始剤や過酸化物を調剤に有する高分子開始剤などを挙げることができる。

【0075】また、乳化重合法を用いる場合には水溶性ラジカル重合開始剤を使用することができる。水溶性ラジカル重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、アゾビスアミノプロパン酢酸塩、アゾビスシアノ吉草酸およびその塩、過酸化物等を挙げることができる。

【0076】分散安定剤としては、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、ペンタナイト、シリカ、アルミナ等を挙げることができる。さらに、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、エチルオキシサイド付加物、高級アルコール硫酸ナトリウム等の界面活性剤として一般的に使用されているものを分散安定剤として使用することができる。

【0077】本発明において優れた樹脂としては、ガラス転移点が $20 \sim 90^\circ\text{C}$ のもの、軟化点が $80 \sim 220^\circ\text{C}$ のものが好ましい。ガラス転移点は示差熱分析手法で測定されるものであり、軟化点は高化式フローテスターで測定することができる。さらに、これら樹脂としてはガラス転移温度 T_g が 200°C 以上、 T_g により測定される分子量が数平均分子量 (M_n) で 10

(10)

17

$0.0 \sim 100,000$ 、重量平均分子量 (M_w) で 200
 $0 \sim 100,000$ のものが好ましい。さらに、分子量分布として、 M_w/M_n が $1.5 \sim 10.0$ 、特に $1.8 \sim 7.0$ のものが好ましい。

【0078】前記樹脂粒子を水系媒体中で会合させる際に使用される凝集剤としては特に限定されるものではないが、金属塩から選択されるものが好適に使用される。具体的には、一面の金属として例えばナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属の塩、二面の金属として例えばカルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類の金属塩、マンガ、銅等の二面の金属の塩、鉄、アルミニウム等の三面の金属の塩等が挙げられ、具体的には、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、塩化カルシウム、塩化亜鉛、硫酸銅、硫酸マグネシウム、硫酸マンガ等を挙げることができる。これらは組み合わせて使用してもよい。

【0079】これらの凝集剤は臨界凝集濃度以上添加すること、好ましい。この臨界凝集濃度とは、水性分散物の安定性に関する指標であり、凝集剤を添加して凝集が発生する濃度を示すものである。この臨界凝集濃度は、乳化された成分および分散剤自体によって大きく変化するものである。例えば、岡村誠三他著「高分子化学」7, 601 (1960) 日本高分子学会編」等に記述されており、詳細な臨界凝集濃度を求めることができる。また、別な手法として、目的とする粒子分散液に所望の塩を濃度を逐次添加し、その分散液の ζ (ゼータ) 電位を測定し、この値が変化する濃度を臨界凝集濃度として求めることもできる。

【0080】本発明の凝集剤の添加量は、臨界凝集濃度以上であれ、好ましくは臨界凝集濃度の 1.2 倍以上、さらに好ましくは 1.5 倍以上添加することがよい。

【0081】凝集剤と共に使用される「水に対して無限溶解する溶媒」としては、形成される樹脂を溶解させるものが選択される。具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、 t -ブタノール、メトキシエタノール、プロキシエタノール等のアルコール類、アセトニトリル等のニトリル類、ジオキサン等のエーテル類を挙げることができる。特に、エタノール、プロパノール、イソプロパノールが好ましい。

【0082】この水に対して無限溶解する溶媒の添加量は、凝集剤を添加した重合体含有分散液に対して $1 \sim 100$ 体積%が好ましい。

【0083】なお、粒子形状を均一化させるためには、トナー粒子を調整し、通過した後に粒子に対して 10 質量%以上の水が存在したスラリーを流動乾燥させることが好ましいが、この際、特に重合体中に極性基を有するものが好ましい。この理由としては、極性基が存在している重合体に対して、存在している水が多少蒸発する効果を生ずるために、形状の均一化が特に図られやすい

18

からであると考えられる。

【0084】本発明のトナーは少なくとも樹脂と着色剤を含有するものであるが、必要に応じて定着性改良剤である懸濁剤や荷電制御剤等を含有することもできる。さらに、上記樹脂と着色剤を主成分とするトナー粒子に対して無機微粒子や有機微粒子等で構成される外添剤を添加したものであってもよい。

【0085】本発明のトナーに使用する着色剤としてはカーボンブラック、磁性体、染料、顔料等を任意に使用することができ、カーボンブラックとしてはチャンネルブラック、ファースブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ラングブラック等が使用される。磁性体としては鉄、ニッケル、コバルト等の強磁性金属、これらの金属を含む合金、フェライト、マグネタイト等の強磁性金属の化合物、強磁性金属を含まないが熱処理する事により強磁性を示す合金、例えばマンガノ銅-アルミニウム、マンガノ銅-銅等の合金、二酸化クロム等を用いる事ができる。

【0086】染料としてはC. I. ソルベントレッド1, 同49, 同52, 同58, 同63, 同111, 同122, C. I. ソルベントイエロー19, 同44, 同77, 同79, 同81, 同82, 同93, 同98, 同103, 同104, 同112, 同162, C. I. ソルベントブルー25, 同36, 同60, 同70, 同93, 同95等を用いる事ができ、またこれらの混合物も用いる事ができる。顔料としてはC. I. ビグメントレッド5, 同48:1, 同53:1, 同57:1, 同122, 同139, 同144, 同149, 同166, 同177, 同178, 同222, C. I. ビグメントオレンジ31, 同43, C. I. ビグメントイエロー14, 同17, 同93, 同94, 同138, 同155, 同156, 同180, 同185, C. I. ビグメントグリーン7, C. I. ビグメントブルー15:3, 同60等を用いる事ができ、これらの混合物も用いる事ができる。数平均一次粒子径は種類により多様であるが、概ね $10 \sim 200$ nm程度が好ましい。

【0087】着色剤の添加方法としては、乳化重合法で調製した重合体粒子を、凝集剤を添加することで凝集させる段階で添加し重合体を着色する方法、重合体を重合させる段階で着色剤を添加し、重合し、トナー粒子とする方法等を使用することができる。なお、着色剤は重合体を調整する段階で添加する場合はラジカル重合性を阻害しない様に表面をカップリング剤等で処理して使用することが好ましい。

【0088】さらに、定着性改良剤としての低分子量ポリプロピレン (数平均分子量 $1500 \sim 9000$) や低分子量ポリエチレン等を添加してもよい。

【0089】荷電制御剤も同様に種々の公知のもので、且つ水中に分散することができ、ものを使用することが

(11)

19

できる。具体的には、ニグロン系染料、ナフテン酸または高融點脂肪族の金属塩、アルコキシル化アミン、第4級アンモニウム塩化合物、アゾ系金属錯体、サリチル酸金属塩あるいはその金属錯体等が挙げられる。

【0090】なお、これら荷電制御剤や定着性改良剤の粒子は、分散した状態で数平均一次粒子径が10～500nm程度とすることが好ましい。

【0091】本発明のトナーでは、外添剤としてチタン酸化合物以外に他の外添剤を併用してもよい。具体的には、無機微粒子や有機微粒子などの微粒子を添加することができ。

【0092】この無機微粒子としては、シリカ、チタニア、アルミナ等の無機酸化物粒子の使用が好ましく、さらに、これら無機微粒子はシランカップリング剤やチタシカップリング剤等によって疎水化処理とされていることが好ましい。疎水化処理の程度としては特に限定されるものではないが、メタノールウェットティヤーとして40～95のものの方が好ましい。メタノールウェットティヤーとは、メタノールに対する濡れ性を評価するものである。この方法は、内容量200mlのビーカー中に入れた蒸留水50mlに、測定対象の無機微粒子を0.2g秤量し添加する。メタノールを先端が液体中に浸せきされているデュレットから、ゆっくり攪拌した状態で無機微粒子の全体が濡れるまでゆっくり滴下する。この無機微粒子を完全に濡らすために必要メタノールの量を a (ml)とした場合に、下記式により疎水化度が算出される。

【0093】疎水化度 $=a/(a+50) \times 100$
この外添剤の添加量としては、トナー中に0.1～5.0質量%、好ましくは0.5～4.0質量%である。また、外添剤としては種々のものを組み合わせ使用してもよい。

【0094】いわゆる重合性単体中に着色剤などのトナー構成成分を分散あるいは溶解したものを水系媒体中に懸濁し、ついで重合を行う反応容器中での媒体の流れを制御することによりトナー粒子の形状を制御することができる。すなわち、形状係数が1.2以上の形状を有するトナー粒子を多く形成させる場合には、反応容器中の媒体の流れを乱流とし、重合が進行して懸濁状態で水系媒体中に存在している油滴が次第に凝縮してこのときと油滴が柔らかい粒子となった時点で、粒子の衝突を行うことで粒子の合一を促進させ、形状が不定形となっ粒が得られる。また、形状係数が1.2より小さい場合は球形のトナー粒子を形成させる場合には、反応容器中での媒体の流れを層流として、粒子の衝突を避けることによりほぼ球形の粒子が得られる。この方法により、トナー形状の分布を本発明の範囲内に制御できるものがある。

【0095】反応装置

20

図1は、一般的に使用されている攪拌翼の構成が一段の反応装置（攪拌装置）を示す説明図であり、2は攪拌槽、3は回転軸、4は攪拌翼、9は乱流形成部材である。

【0096】懸濁重合法においては、特定の攪拌翼を使用することで、乱流を形成することができ、形状を容易に制御することができ。この理由としては明確ではないが、図1に示されるような攪拌翼4の構成が一段の場合には、攪拌槽2内に形成される媒体の流れが攪拌槽2の下部より上部への断面を伝って動く流れのみになる。そのため、従来では一般的に攪拌槽2の断面全体の乱流形成部材9を配置することで乱流を形成し、攪拌の効率を増加することがなされている。しかし、この様な配置構成では、乱流が一部に形成されるものの、むしろ乱流の存在によって流体の流れが停滞する方向に作用し、結果として粒子に対するズリが少なくなるために、形状を制御することができない。

【0097】懸濁重合法において好ましく使用することのできる攪拌翼を備えた反応装置について図面を用いて説明する。

【0098】図2および図3は、それぞれ、そのような反応装置の一例を示す斜視図および断面図である。図2および図3に示す反応装置において、熱交換用のジャケット1を外周部に装着した縦型円筒状の攪拌槽2内の中心部に回転軸3を垂直し、該回転軸3に攪拌槽2の底面に近接させて配設された下段の攪拌翼40と、より上段に配設された攪拌翼50とが設けられている。上段の攪拌翼50は、下段に位置する攪拌翼40に対して回転方向に先行した交差角 α をもって配設されている。本発明のトナーを製造する場合において、交差角 α は90度（ $^{\circ}$ ）未満であるものではないが、5度程度以上であることが好ましく、更に、好ましくは10度以上である。なお、三段構成の攪拌翼を設ける場合には、それぞれ隣接している攪拌翼間で交差角が90度未満であることが好ましい。

【0099】このような構成とすることで、上段に配設されている攪拌翼50によりまず媒体が攪拌され、下段への流れが形成される。ついで、下段に配設された攪拌翼40により、上段の攪拌翼50で形成された流れがさらに下方へ加速されるとともにこの攪拌翼50自体でも下方への流れが別途形成され、全体として流れが加速されて進行するものと推定される。この結果、乱流として形成された大きなズリ応力を有する流れが形成されるために、得られるトナー粒子の形状を制御できるものと推定される。

【0100】なお、図2および図3中、矢印は回転方向を示し、7は上部材料投入口、8は下部材料投入口、9は攪拌を有効にするための乱流形成部材である。

【0101】ここにおいて攪拌翼の形状については、特

(12)

21

に限定はないが、方形板状のもの、翼の一部に切り欠きのあるもの、中央部に一つ以上の中孔部分、いわゆるスリットがあるものなどを使用することができる。これらの具体例を図10に記載する。図10(a)に示す攪拌翼5aは中央孔のないもの、同図(b)に示す攪拌翼5bは中央に大きな中孔部6bがあるもの、同図(c)に示す攪拌翼5cは横長の中孔部6c（スリット）があるもの、同図(d)に示す攪拌翼5dは縦長の中孔部6d（スリット）があるものである。また、三段構成の攪拌翼を設ける場合において、上段の攪拌翼に形成される中孔部と、下段の攪拌翼に形成される中孔部とは異なるものであっても、同一のものであってもよい。

【0102】図4～図8は、それぞれ、好ましく使用することのできる攪拌翼を備えた反応装置の具体例を示す斜視図であり、図4～図8において、1は熱交換用のジャケット、2は攪拌槽、3は回転軸、7は上部材料投入口、8は下部材料投入口、9は乱流形成部材である。【0103】図4に示す反応装置において、攪拌翼41には折り曲げ部411が形成され、攪拌翼51にはフィン（突起）511が形成されている。

【0104】なお、攪拌翼に折り曲げ部が形成されている場合において、折り曲げ角度は5～45°であることが好ましい。

【0105】図5に示す反応装置を構成する攪拌翼42には、スリット421が形成されていると共に、折り曲げ部422およびフィン423が形成されている。

【0106】なお、当該反応装置を構成する攪拌翼52は、図2に示す反応装置を構成する攪拌翼50と同様の形状を有している。

【0107】図6に示す反応装置を構成する攪拌翼43には、折り曲げ部431およびフィン432が形成されている。

【0108】なお、当該反応装置を構成する攪拌翼53は、図2に示す反応装置を構成する攪拌翼50と同様の形状を有している。

【0109】図7に示す反応装置を構成する攪拌翼44には、折り曲げ部441およびフィン442が形成されている。

【0110】また、当該反応装置を構成する攪拌翼54には、中孔部541が中央に形成されている。

【0111】図8に示す反応装置には、攪拌翼45（下段）と、攪拌翼55（中段）と、攪拌翼65による三段構成の攪拌翼が設けられてなる。

【0112】これら折り曲げ部や上部あるいは下部への突起（フィン）を有する構成を持つ攪拌翼は、乱流を効果的に発生させるものである。

【0113】なお、上記の構成を有する上段と下段の攪拌翼の間隔は特に限定されるものではないが、少なくとも攪拌翼の間に間隔を有していることが好ましい。この理由としては明確ではないが、その間隔を通じて媒体の

22

流れが形成されるため、攪拌効率が向上するものと考えられる。但し、間隔としては、層流状態での液面高さに対して0.5～50%の幅、好ましくは1～30%の幅である。

【0114】さらに、攪拌翼の大きさは特に限定されるものではないが、全攪拌翼の高さの総和が層流状態での液面高さの50%～100%、好ましくは60%～95%である。

【0115】また、懸濁重合法において層流を形成させる場合に使用される反応装置の一例を図9に示す。この反応装置には、乱流形成部材（邪魔板等の障害物）は設けられていない点に特徴を有する。

【0116】図9に示した反応装置を構成する攪拌翼46および攪拌翼56は、それぞれ、図2に示す反応装置を構成する攪拌翼40および攪拌翼50と同様の形状および交差角 α を有している。また、図9において、1は熱交換用のジャケット、2は攪拌槽、3は回転軸、7は上部材料投入口、8は下部材料投入口である。

【0117】なお、層流を形成させる場合に使用される反応装置としては、図9に示されるものに限定されるものではない。

【0118】また、かかる反応装置を構成する攪拌翼の形状については、乱流を形成させないものであれば特に限定されないが、方形板状のもの等、連続した面により形成されるものが好ましく、曲面を有しているもの。【0119】一方、樹脂粒子を水系媒体中で会合あるいは融着させる重合法トナーでは、融着段階での反応容器内の媒体の流れおよび温度分布を制御することで、さらには融着後の形状制御工程において加熱温度、攪拌回数、時間を制御すること、トナー全体の形状分布および形状を仕様に変化させることができる。

【0120】すなわち、樹脂粒子を会合あるいは融着させる重合法トナーでは、反応容器内の流れを層流とし、内部の温度分布を均一化することができ、攪拌翼および攪拌槽を使用し、融着工程および形状制御工程での温度、回転数、時間を制御することにより、所期の形状係数および均一な形状分布を有するトナーを形成することができる。この理由は、層流を形成させた場で融着させると、凝集および融着が進行している粒子（会合あるいは凝集粒子）に強いストレスが加わらず、かつ流れが加速された層流においては攪拌槽内の温度分布が均一である結果、融着粒子の形状分布が均一になるからである。推定される。さらに、その後の形状制御工程での加熱、攪拌により融着粒子は徐々に球形化し、トナー粒子の形状を任意に制御できる。

【0121】樹脂粒子を会合あるいは融着させる重合法トナーを製造する際に使用される攪拌翼および攪拌槽としては、前述の懸濁重合法において層流を形成させる場合と同様のものが使用でき、例えば図9に示すものが使用できる。攪拌槽内には乱流を形成させるような邪魔板

(13)

23

等の障害物を設けたいことが特徴である。搬送翼の構成については、前述の懸濁重合法に使用される搬送翼と同様に、上段の搬送翼が、下段の搬送翼に対して回転方向に先行した交差角 α を持って配設された、多段の構成とすることが好ましい。

[0122] この搬送翼の形状についても、前述の懸濁重合法において形成させられる場合と同様のものを使用でき、乱流を発生させないものであれば特に限定されないが、図10(a)に示した方形板状のもの等、連続した面により形成されるものが好ましく、曲面を有しているものもよい。

[0123] 本発明のトナーは、例えば磁性体を含有させて一成分磁性トナーとして使用する場合、いわゆるキャリアと混合して二成分現像剤として使用する場合、非磁性トナーを単独で使用する場合等が考えられ、いずれも好適に使用することができるが、本発明ではキャリアと混合して使用する二成分現像剤として使用することが好ましい。

[0124] 現像方法

前述したように、本発明のトナーでは、チタン酸化合物を添剤として使用することで、帯電分布がシャープになり、トナー自体の帯電付与能力が向上することから、カラー画像形成方法及び非接触現像方式に適用することでの効果を発揮することができる。

[0125] 前述したように、カラートナーで必要な付着量の安定化、すなわち帯電の安定化を長期に渡って維持することができ、また、非接触現像で必要な帯電量分布のシャープ化を維持することができるものである。

[0126] ここで、非接触現像方式による現像工程について説明する。非接触現像方式とは、現像剤担持体(現像剤搬送部材)上に形成された現像剤層と感光体とが接触しないものであり、この現像方式を構成するためには現像剤層は薄層で形成されることが好ましい。この方法は現像剤担持体表面の現像領域で $20\sim500\mu\text{m}$ の現像剤層を形成させ、感光体と現像剤担持体との間隔が該現像剤層よりも大きい間隔を有するものである。この薄層形成は磁気力を使用する磁性ブレードや現像剤担持体表面に現像剤層規制棒を押し压す方式等で形成される。さらに、ウレタンブレードや焼青銅板等を現像剤担持体表面に接触させ現像剤層を規制する方法もある。押圧規制部材の押圧力としては $0.01\sim0.15\text{N}/\text{mm}$ が好適である。押圧力が小さい場合には規制力が不足するため搬送が不安定になりやすく、一方、押圧力が大きすぎる場合には現像剤に対するストレスが大きくなるため、現像剤の耐久性が低下しやすい。好ましい範囲は $0.03\sim0.10\text{N}/\text{mm}$ である。現像剤担持体と感光体表面の間隔は現像剤層よりも大きいことが必要である。さらに、現像に際して現像バイアスを付加する場合、直流成分のみ付与する方式でも良いし、交流バイアスを印加する方式のいずれでも良い。

24

[0127] 本発明においては、この現像剤担持体(現像剤搬送部材)と帯電源保持体(感光体)との間には交番電界を印加することが好ましい。この交番電界を印加することによってトナーを有効に飛翔させることができる。この交番電界の条件は、交流周波数 f が $200\sim8000\text{Hz}$ であり、交流電圧 V_{pp} が $500\sim3000\text{V}$ であることが好ましい。この交番電界を使用する場合にはトナーとして均一な帯電性を有していることが必要である。すなわち、トナー間で帯電性に分布を有している場合には交番電界による帯電性トナーなどの引き戻し効果が相殺され、結果として画質を向上する効果が低下する。

[0128] 本発明に於いて使用される現像剤担持体としては、担持体内部に磁石を内蔵したものが多く用いられ、その現像剤担持体表面(スリープ)が回転することによって現像剤を現像領域に搬送するものである。スリープを構成するものとしてはアルミニウムや表面を酸化処理したアルミニウムあるいはステンレス製のものが用いられる。

[0129] 現像剤担持体の大きさとしては直径が $10\sim40\text{mm}$ のものが好適である。直径が小さい場合には現像剤の混合が不足し、トナーに対して充分な帯電付与を行うに充分な混合を確保することが困難となり、直径が大きすぎる場合には現像剤に対する遠心力が大きくなり、トナーの飛散の問題が発生しやすい。

[0130] 非接触現像方式において本発明のトナーを使用する場合には、キャリアと混合して二成分現像剤として使用することもできるが、磁性粉を含有する磁性トナーを一成分現像剤として使用することもできる。

[0131] 二成分現像剤を構成するキャリアとしては、鉄、フェライト、マグネタイト等の金属、それらの金属とアルミニウム、鉄等の金属との合金等の従来から公知の材料からなる磁性粒子を用いることができる。特にフェライト粒子が好ましい。上記磁性粒子は、その体積平均粒径としては $15\sim100\mu\text{m}$ 、より好ましくは $25\sim60\mu\text{m}$ のものが良い。キャリアの体積平均粒径の測定は、代表的には湿式分散機を備えたレーザ回折式粒度分布測定装置「ヘロス(HELLOS)J」(シンパテック(SYMPATEC)社製)により測定することができる。

[0132] キャリアは、さらに樹脂により被覆されているもの、あるいは樹脂中に磁性粒子を分散させたいわゆる樹脂分散型キャリアが好ましい。コーティング用の樹脂組成としては、特に限定はないが、例えば、オレフィン系樹脂、ステレン系樹脂、スチレン/アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、エポキシ系樹脂あるいはフッ素含有重合体系樹脂等が用いられる。また、樹脂分散型キャリアを構成するための樹脂としては、特に限定されず公知のものを使用することができ、例えば、スチレン/アクリル樹脂、ポリエポキシ樹脂、フッ素系樹脂、フェノ

(14)

25

ール樹脂等を使用することができる。

[0133] 以下、非接触現像方式の一例を図12を用いて説明する。図12は、本発明の画像形成方法に好適に使用できる非接触現像方式の現像部の概略図であり、73は感光体、74は現像剤担持体、75はスリープ、76は磁石、77は現像剤層規制部材、79は現像領域、80は現像剤層、81は交番電界を形成するための電源である。

[0134] 本発明のトナーを含有する二成分現像剤77はその内部に磁石76を有する現像剤担持体74の磁気力により担持され、スリープ75の移動により現像領域79に搬送される。この搬送に際して、現像剤層80は現像剤層規制部材78により、現像領域79に於いて、感光体73と接触することがないようにその厚さが規制される。

[0135] 現像領域79の最小間隔(Dsd)はその領域に搬送される現像剤層80の厚さ(概ね $50\sim300\mu\text{m}$)の順で搬送されることが好ましい)より大きく、例えば $100\sim1000\mu\text{m}$ (好ましくは $100\sim500\mu\text{m}$)程度である。

[0136] 電源81は交番電界を形成するための電源であり、周波数 $200\sim8000\text{Hz}$ 、電圧 $500\sim3000\text{V}$ の交流を出力することが好ましい。電源81には必要に応じて電流を交流に直列に加えた構成であってもよい。その場合、直流電圧としては $300\sim800\text{V}$ が好ましい。

[0137] また、接触方式の現像において本発明のトナーを使用する場合にも、本発明のトナーを有する現像剤の層厚は現像領域に於いて $0.1\sim8\text{mm}$ 、特に、 $0.4\sim5\text{mm}$ であることが好ましい。また、感光体と現像剤担持体との間隔は、 $0.15\sim7\text{mm}$ 、特に、 $0.2\sim4\text{mm}$ であることが好ましい。

[0138] 定着方法

本発明に使用される好適な定着方法としては、いわゆる接触加熱方式をあげることができる。特に、接触加熱方式として、熱圧定着方式、さらには熱ローラー定着方式および固定配置された加熱体を内包した回転する加圧部材により定着する圧接加熱定着方式をあげることができ

る。

[0139] 熱ローラー定着方式では、多くの場合表面にテトラフルオロエチレンやポリテトラフルオロエチレンパーフルオロポリオキシニルエーテル共重合体膜等を被覆した鉄やアルミニウム等で構成される金属シリンダー内部に熱源を有する熱ローラーとシリコンゴム等で形成された下ローラーとから形成されている。熱源としては、線状のヒーターを有し、上ローラーの表面温度を $120\sim200^\circ\text{C}$ 程度に加熱するものが代表例である。定着部に於いては上ローラーと下ローラー間に圧力を加え、下ローラーを變形させ、いわゆるニップを形成

26

する。ニップ幅としては $1\sim10\text{mm}$ 、好ましくは $1.5\sim7\text{mm}$ である。定着線速は $40\text{mm}/\text{sec}\sim60\text{mm}/\text{sec}$ が好ましい。ニップが狭い場合には熱を均一にトナーに付与することができなくなり、定着のムラが発生する。一方でニップ幅が広い場合には樹脂の溶融が促進され、定着オフセットが過剰となる問題が発生する。

[0140] 定着クリーニングの機構を付与して使用してもよい。この方式としてはシリコンオイルを定着の上ローラーあるいはフィルムに供給する方式やシリコンオイルを含浸したパッド、ローラー、ウェーブ等でクリーニングする方法が使用できる。

[0141] 次に、本発明で用いられる固定配置された加熱体を内包した回転する加圧部材により定着する方法について説明する。

[0142] この定着方式は、固定配置された加熱体と、該加熱体に対向圧接し、且つフィルムを介して記録材を加熱体に密着させる加圧部材とにより圧接加熱定着する方式である。

[0143] この圧接加熱定着器は、加熱体が従来の加熱ローラーに比べて熱容量が小さく、記録材の通過方向と直向方向にライン状の加熱部を有するものであり、通常加熱部の最高温度は $100\sim300^\circ\text{C}$ である。

[0144] なお、圧接加熱定着とは、通常よく用いられるごとく加熱部材と加圧部材の間、本発明のトナーを押し当てる方法である。このようなことにより加熱が迅速に行われるため、定着の高速化が可能となるが、温度制御が難しく、加熱源表面部分の定着した加熱部材を通過する部分に、トナーが付着残留したため、トナーオフセットが起こりやすく、また、記録材が定着器に巻き付きを起こす等の故障も起こしやすいという問題点もある。

[0145] この定着方式では、装置に固定支持された低熱容量のライン状加熱体は、厚さにして $0.2\sim5.0\text{mm}$ 、さらに好ましくは $0.5\sim3.5\text{mm}$ で幅 $10\sim15\text{mm}$ 、長さ $240\sim400\text{mm}$ のアルミ基板に抵抗材料を $1.0\sim2.5\text{mm}$ に塗布したもので両端より通電される。

[0146] 通電はDC100Vの周波数 $15\sim25\text{ms}$ のパルス波形で、温度センサーにより制御された温度・エネルギー放出量に応じたパルス幅に変化させてある。低熱容量ライン状加熱体において、温度センサーで検出された温度T1の場合、抵抗材料に付向するフィルム表面温度T2はT1よりも低い温度となる。ここでT1は $120\sim220^\circ\text{C}$ が好ましく、T2の温度はT1の温度と比較して $0.5\sim10^\circ\text{C}$ で低いことが好ましい。また、フィルムがトナー表面に付着する部分におけるフィルム表面温度T3はT2とは同等である。

[0147] フィルムは、この様にエネルギー制御・温度制御された

(15)

27

加熱体に当接して図13 (a) の中央矢印方向に移動する。これら定着用フィルムとして用いられるものは、厚みが1.0〜3.5 μm の加熱フィルム、例えばポリエステル、ポリバレーオロアルコキシベンジエニルエーテル、ポリイミド、ポリエーテルイミドに、多くの場合はテフロン(登録商標)等のフッ素樹脂に導電材を添加し導電層を、5〜15 μm 被覆させたエンドレスフィルムである。

【0147】フィルムの駆動には、駆動ローラーと従動ローラーにより駆動力とテンションを掛けられて矢印方向へシフト・ヨレながら搬送される。定着器としての線速は4.0〜60.0 mm/sec が好ましい。

【0148】加圧ローラーはシリコンゴム等の弾性性の高いゴム弾性層を有し、線圧2〜30 kg/cm² でフィルムを介して加熱体に圧着され、圧搾回転する。

【0149】また、上記にはエンドレスフィルムを用いた例を説明したが、図13 (b) の様にフィルムシートを送り出し軸と巻き取り軸を使用し、有端のフィルム材を使用してもよい。さらには外部に駆動ローラー等を用いない単なる円筒状のものでもよい。

【0150】上記定着器にはクリニニング機構を付与して使用してもよい。クリニニング方式としては、各種シリコンオイルを定着用フィルムに供給する方式や各種リコーンオイルを浸漬させたバッド、ローラー、ウェッジ等でクリニニングする方法が用いられる。

【0151】なお、シリコンオイルとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン等を使用することが出来る。さらに、フッ素を含有するシロキサンも好適に使用することが出来る。

【0152】次に図13にこの定着器の構成断面図の例を示す。図13 (a) において、84は装置に固定支持された低熱容量ライン状加熱体であって、一例として高さが1.0 mm、幅が1.0 mm、長手長が24.0 mmのアルミナ基板85に抵抗材料86を幅1.0 mmに塗工したのであり、長手方向両端部より通電される。

【0153】通電は例えばDC10.0 Vで通常は周期2.0 msecのパルス状波形でなされ、検温素子97からの信号によりコントロールされ所定温度に保たれる。このためエネルギー取出量に応じてパルス幅を変化させるが、その範囲は例えば、0.5〜5 msecである。

【0154】このように制御された加熱体84に移動するフィルム88を介して未定着トナー像93を保持した記録材94を当接させてトナーを熱定着する。

【0155】ここで用いられるフィルム88は、駆動ローラー89と従動ローラー90によりテンションをかけられた状態でシフトの発生なく移動する。95はシリコーンゴム等で形成されたゴム弾性層を有する加圧ローラーであり、総圧40〜200 Nでフィルム88を介して加熱体を圧迫している。記録材94上の未定着トナー像93

28

は、入口ガイド96により定着部に導かれ、上述した加熱により定着像を得る。

【0156】以上はエンドレスベルトで説明したが、図13 (b) のごとく、フィルムシート繰り出し軸91および巻き取り軸92を使用し、定着用のフィルムは有端のものでもよい。

【0157】

【実施例】次に本発明の実施態様を実施例により具体的に説明する。しかし、本発明の実施態様はこれに限定されるものではない。

【0158】(着色粒子製造例1：乳化重合会合法の例) n-ドデシル硫黄ナトリウム0.90 kgと純水10.0リットルを入れ攪拌溶解した。この溶液は、リール330 R (キヤボット社製カーボンブラック) 1.20 kgを徐々に加え、1時間よく攪拌した後に、サンドグラインダー (媒体型分散機) を用いて、20時間連続分散した。このものを「着色剤分散液1」とする。

【0159】又、ドデシルベンゼンホルボン酸ナトリウム0.055 kgとイオン交換水4.0リットルとからなる溶液を「アニオン界面活性剤溶液A」とする。

【0160】ニルフェノールポリエチレンオキシド10モル付加物0.014 kgとイオン交換水4.0リットルとからなる溶液を「アニオン界面活性剤溶液B」とする。

【0161】過硫酸カリウム22.3.8 gをイオン交換水12.0リットルに溶解した溶液を「開始剤溶液C」とする。

【0162】温度センサー、冷却管、密着導入装置を付けた容積100リットルのGL (グラスライニング) 反応釜に、WAXエマルジョン (数平均分子量3000のポリプロピレンエマルジョン：数平均一次粒子径=120 nm/固形分濃度=29.9%) 3.41 kgと「アニオン界面活性剤分散液A」全量と「アニオン界面活性剤溶液B」全量とを入れ、攪拌を開始した。次いで、イオン交換水4.4.0リットルを加えた。

【0163】加熱を開始し、液温度が75℃になったところで、「開始剤溶液C」全量を滴下して加えた。その後、液温度を75℃±1℃に制御しながら、ステレン2.1 kgとアクリル酸n-ブチル2.88 kgとメタクリル酸1.04 kgとt-ブチルメタクリル5.4 kgとを滴下しながら投入した。滴下終了後、液温度を80℃±1℃に上げて、6時間加熱攪拌を行った。ついで、液温度を40℃以下に冷却し攪拌を停止し、ボールフィルターで濾過してラテックスを得た。これを「ラテックス-A」とする。

【0164】尚、ラテックス-A中の樹脂粒子のガラス転移温度は57℃、軟化点は121℃、分子量分布は、重量平均分子量=1.27万、質量平均粒径は120 nmであった。

【0165】ドデシルベンゼンホルボン酸ナトリウム

29

0.055 kgをイオン交換水4.0リットルに溶解した溶液を「アニオン界面活性剤溶液D」とする。

【0166】又、ニルフェノールポリエチレンオキシド10モル付加物0.014 kgをイオン交換水4.0リットルに溶解した溶液を「アニオン界面活性剤溶液E」とする。

【0167】過硫酸カリウム (関東化学社製) 20.0.7 gをイオン交換水12.0リットルに溶解した溶液を「開始剤溶液F」とする。

【0168】温度センサー、冷却管、密着導入装置、ボールフィルターを付けた100リットルのGL反応釜に、WAXエマルジョン (数平均分子量3000のポリプロピレンエマルジョン：数平均一次粒子径=120 nm/固形分濃度=29.9%) 3.41 kgと「アニオン界面活性剤分散液D」全量と「アニオン界面活性剤溶液E」全量とを入れ、攪拌を開始した。

【0169】次いで、イオン交換水4.4.0リットルを投入した。加熱を開始し、液温度が70℃になったところで、「開始剤溶液F」を加えた。ついで、ステレン1.1.0 kgとアクリル酸n-ブチル4.00 kgとメタクリル酸1.04 kgとt-ブチルメタクリル5.4 kgとを滴下した後、液温度を72℃±2℃に制御して、6時間加熱攪拌を行った。さらに、液温度を80℃±2℃に上げて、12時間加熱攪拌を行った。液温度を40℃以下に冷却し攪拌を停止した。ボールフィルターで濾過し、この溶液を「ラテックス-B」とする。

【0170】尚、ラテックス-B中の樹脂粒子のガラス転移温度は58℃、軟化点は132℃、分子量分布は、重量平均分子量=24.5万、質量平均粒径は110 nmであった。

【0171】塩析剤としての塩化ナトリウム5.36 kgをイオン交換水20.0リットルに溶解した溶液を「塩化ナトリウム溶液G」とする。

【0172】フッ素系ノニオン界面活性剤1.00 gをイオン交換水1.00リットルに溶解した溶液を「ノニオン界面活性剤溶液H」とする。

【0173】温度センサー、冷却管、密着導入装置、粒徑および形状のモニタリング装置を付けた100リットルのSUS反応釜 (図9に示した構成の反応装置、交差角 α は25°) に、上記で作製したラテックス-Aを20.0 kgとラテックス-Bを5.2 kgと着色剤分散液1を0.4 kgとイオン交換水20.0 kgとを入れ攪拌した。ついで、40℃に加熱し、塩化ナトリウム溶液G、ノニオン界面活性剤溶液Hをこの順に添加した。その後、10分間放置した後に、昇温を開始し、液温度85℃まで60分で昇温し、85℃±2℃にて0.5〜3時間加熱攪拌して塩析/懸濁させながら粒徑成長させた。次に純水2.1リットルを添加して粒徑成長を停止させ

(16)

30

た。

【0174】温度センサー、冷却管、粒徑および形状のモニタリング装置を付けた5リットルの反応容器 (図9に示した構成の反応装置、交差角 α は20°) に、上記で作製した着色粒子分散液5.0 kgを入れ、液温度85℃±2℃にて、0.5〜1.5時間加熱攪拌して形状制御した。その後、40℃以下に冷却し攪拌を停止した。次に遠心分離機を用いて、遠心沈降法により液中にて分級を行い、目開き45 μm の篩いで濾過し、この濾液を混合液とする。ついで、スプレッシャーを用いて、混合液よりウェットケーキ状の非球形形状粒子を選択した。その後、イオン交換水により洗浄した。この非球形形状粒子をフラッシュジェットドライヤーを用いて吸気温度60℃にて乾燥させ、ついで流動層乾燥機を用いて60℃の温度で乾燥させ、着色粒子を得た。

【0175】前記塩析/懸濁段階および形状制御工程のモニタリングにおいて、攪拌回転数、および加熱時間を制御することにより、形状および形状係数の変動係数を制御し、さらに液中分級により、粒徑および程度分布の変動係数を任意に調整して、表2に示す形状特性および程度分布特性からなるBk着色粒子1〜5を得た。

【0176】(着色粒子製造例2：乳化重合会合法の例) 着色粒子製造例1において、着色剤をカーボンブラックの代わりにC. I. ソルベントイエロー93を1.05 kgを使用した他は同様にして、Y着色粒子1〜5を得た。

【0177】(着色粒子製造例3：乳化重合会合法の例) 着色粒子製造例1において、着色剤をカーボンブラックの代わりにC. I. ビグメントレッド122を1.20 kgを使用した他は同様にして、M着色粒子1〜5を得た。

【0178】(着色粒子製造例4：乳化重合会合法の例) 着色粒子製造例1において、着色剤をカーボンブラックの代わりにC. I. ビグメントブルー15:3を0.60 kg使用した他は同様にして、C着色粒子1〜5を得た。

【0179】(着色粒子製造例5：懸濁重合会合法の例) ステレン=165 g、n-ブチルアクリレート=35 g、カーボンブラック=15 g、ジ-tert-ブチルサルチル酸金属化合物=2 g、ステレン-メタクリル酸重合体=8 g、パラフィンワックス (mp=70℃) =20 g、60℃に加熱し、サンドラインダーにて攪拌し、混合物をえた。これに重合開始剤として2, 2'-アゾビス(2, 4-パラニトリル) =10 gを加えて溶解させ、重合性基量組成物を調製した。ついで、イオン交換水710 g、1 M磷酸ナトリウム水溶液450 gを加え、TKホモミキサーにて1300 rpmで攪拌しながら、1.0 M塩化カルシウム6.8 gを徐々に加え、磷酸ニカルシウムを分散させた懸濁液を調製した。この懸濁液に上記重合性基量組成物を添加し、TKホモミ

(17)

31

キヤリーにて10000rpmで20分間攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。その後、図2に示したような構成の反応装置(交差角 α は45°)を使用し、75〜95℃にて5〜15時間反応させた。塩酸により炭酸三カルシウムを溶解除去し、次に遠心分離機を用いて、遠心沈降法により液中にて分級を行い、ついで濾過、洗浄、乾燥させ、着色粒子を得た。

【0180】前記重合時にモニタリングを行い、濃度、保持回数、および加熱時間を制御することにより、形状および形状係数の変動係数を制御し、さらに液中分級により、粒径および粒度分布の変動係数を任意に調整して、特定の形状特性および粒度分布特性を有するBk着色粒子6〜8を得た。

【0181】(着色粒子製造例6：懸濁重合法の例)着色粒子製造例5において、着色剤をカーボンブラックの代わりにC、I、ソルベントイエロー162を1.3g使用した他は同様にして、Y着色粒子6〜8を得た。

【0182】(着色粒子製造例7：懸濁重合法の例)着色粒子製造例5において、着色剤をカーボンブラックの代わりにC、I、ビグメントレッド122を1.8g使用した他は同様にして、M着色粒子6〜8を得た。

【0183】(着色粒子製造例8：懸濁重合法の例)着色粒子製造例5において、着色剤をカーボンブラックの代わりにC、I、ビグメントブルー15：3を1.5g使用した他は同様にして、C着色粒子6〜8を得た。

【0184】(着色粒子製造例9：懸濁重合法の例)着色粒子製造例5〜8において、図9に示したような構成の反応装置(交差角 α は15°)を使用したこと、および遠心分離機を用いた液中での分級を行わなかった他は同様にして、特定の形状特性および粒度分布特性を有するBk着色粒子9、Y着色粒子9、M着色粒子9及びC着色粒子9を得た。

【0185】(着色粒子製造例10：粉砕法の例)スチ

32

レン・ポンプチルアクリレート共重合体樹脂100質量部とカーボンブラック=10質量部とポリプロピレン4質量部とからなる原料をヘンシェルミキサーにより予備混合し、二軸押出機にて熔融混練し、ハンマミルにて粗粉砕し、ジェット式粉砕機にて粉砕し、得られた粉体をスプレードライヤーの熱気流中に分散して(200〜300℃にて0.05秒間)形状を調整した粒子を得た。この粒子を動力分級機にて目的の粒径分布となるまで繰り返し分級し、着色粒子を得た。

【0186】この際にして、形状および形状係数の変動係数を制御し、さらに粒径および粒度分布の変動係数を調整して、特定の形状特性および粒度分布特性を有するBk着色粒子10〜11を得た。

【0187】(着色粒子製造例11：粉砕法の例)着色粒子製造例10において、着色剤をカーボンブラックの代わりにC、I、ソルベントイエロー93を5質量部使用した他は同様にして、Y着色粒子10〜11を得た。

【0188】(着色粒子製造例12：粉砕法の例)着色粒子製造例10において、着色剤をカーボンブラックの代わりにC、I、ビグメントレッド122を8質量部使用した他は同様にして、M着色粒子10〜11を得た。

【0189】(着色粒子製造例13：粉砕法の例)着色粒子製造例5において、着色剤をカーボンブラックの代わりにC、I、ビグメントブルー15：3を8質量部使用した他は同様にして、C着色粒子10〜11を得た。

【0190】上記で作製したBk着色粒子1/Y着色粒子11/M着色粒子1/C着色粒子1〜Bk着色粒子11/Y着色粒子11/M着色粒子11/C着色粒子11の各着色粒子の形状係数等の値を下記表1、2に記載した。

【0191】

【表1】

(18)

33

着色粒子番号	形状係数	形状係数1.2〜1.6の占有量	形状係数	個数平均粒径(μm)	個数平均粒径の変動係数	角無し1μm以下の存在量	最大頻度とそれの次の頻度の割合										
								75%	76%	75%	74%	76%	78%	76%	88%	89%	87%
Bk着色粒子1	1.45	82%	82%	6.9	24%	92%	92%	75%	76%	91%	93%	92%	75%	76%	88%	89%	87%
M着色粒子1	1.43	12%	12%	6.5	22%	93%	93%	75%	74%	92%	92%	88%	78%	76%	88%	87%	85%
C着色粒子1	1.45	14%	14%	6.7	23%	92%	92%	74%	76%	92%	92%	88%	78%	76%	88%	87%	85%
Bk着色粒子2	1.39	12%	12%	7.4	20%	92%	92%	74%	76%	92%	92%	88%	78%	76%	88%	87%	85%
M着色粒子2	1.40	12%	12%	7.3	21%	88%	88%	76%	78%	87%	87%	83%	77%	75%	89%	86%	87%
C着色粒子2	1.38	14%	14%	7.2	21%	87%	87%	76%	78%	87%	87%	83%	77%	75%	89%	86%	87%
Bk着色粒子3	1.52	11%	11%	5.6	15%	87%	87%	81%	83%	87%	87%	83%	81%	81%	87%	85%	85%
M着色粒子3	1.51	11%	11%	5.5	17%	86%	86%	83%	83%	86%	86%	82%	81%	81%	86%	85%	85%
C着色粒子3	1.54	11%	11%	5.5	16%	86%	86%	82%	82%	87%	87%	82%	81%	81%	86%	85%	85%
Bk着色粒子4	1.46	11%	11%	5.8	14%	85%	85%	82%	84%	87%	87%	82%	82%	82%	85%	85%	85%
M着色粒子4	1.47	12%	12%	5.7	17%	85%	85%	84%	84%	85%	85%	82%	84%	84%	85%	85%	85%
C着色粒子4	1.48	12%	12%	5.9	14%	86%	86%	82%	84%	87%	87%	82%	82%	82%	85%	85%	85%
Bk着色粒子5	1.64	20%	20%	6.3	31%	91%	91%	67%	67%	91%	91%	64%	66%	66%	91%	91%	91%
M着色粒子5	1.65	22%	22%	6.4	32%	91%	91%	67%	67%	91%	91%	64%	66%	66%	91%	91%	91%
C着色粒子5	1.64	20%	20%	6.1	32%	93%	93%	66%	66%	93%	93%	64%	66%	66%	93%	93%	93%
Bk着色粒子6	1.35	14%	14%	6.4	18%	91%	91%	77%	79%	91%	91%	65%	77%	77%	91%	91%	91%
M着色粒子6	1.34	13%	13%	6.3	17%	93%	93%	79%	79%	93%	93%	65%	77%	77%	93%	93%	93%
C着色粒子6	1.37	15%	15%	6.5	19%	93%	93%	78%	78%	93%	93%	65%	77%	77%	93%	93%	93%
Bk着色粒子7	1.37	15%	15%	6.5	19%	93%	93%	78%	78%	93%	93%	65%	77%	77%	93%	93%	93%

【表2】

【表2】

34

(20)

36

37

トナー番号	着色粒子番号	外添剤
Bkトナー1	Bk着色粒子1	チタン酸ストロンチウム1=1.0%・シリカ1=1.2%
Yトナー1	Y着色粒子1	チタン酸ストロンチウム1=1.0%・シリカ1=1.2%
Mトナー1	M着色粒子1	チタン酸ストロンチウム1=1.0%・シリカ1=1.2%
Cトナー1	C着色粒子1	チタン酸ストロンチウム1=1.0%・シリカ1=1.2%
Bkトナー2	Bk着色粒子2	チタン酸ストロンチウム1=0.8%・シリカ1=1.2%
Yトナー2	Y着色粒子2	チタン酸ストロンチウム1=0.8%・シリカ1=1.2%
Mトナー2	M着色粒子2	チタン酸ストロンチウム1=0.8%・シリカ1=1.2%
Cトナー2	C着色粒子2	チタン酸ストロンチウム1=0.8%・シリカ1=1.2%
Bkトナー3	Bk着色粒子3	チタン酸ストロンチウム2=1.0%・シリカ1=1.2%
Yトナー3	Y着色粒子3	チタン酸ストロンチウム2=1.0%・シリカ1=1.2%
Mトナー3	M着色粒子3	チタン酸ストロンチウム2=1.0%・シリカ1=1.2%
Cトナー3	C着色粒子3	チタン酸ストロンチウム2=1.0%・シリカ1=1.2%
Bkトナー4	Bk着色粒子4	チタン酸ストロンチウム2=1.2%・シリカ1=1.2%
Yトナー4	Y着色粒子4	チタン酸ストロンチウム2=1.2%・シリカ1=1.2%
Mトナー4	M着色粒子4	チタン酸ストロンチウム2=1.2%・シリカ1=1.2%
Cトナー4	C着色粒子4	チタン酸ストロンチウム2=1.2%・シリカ1=1.2%
Bkトナー5	Bk着色粒子5	チタン酸ストロンチウム2=1.2%・シリカ2=1.0%
Yトナー5	Y着色粒子5	チタン酸ストロンチウム2=1.2%・シリカ2=1.0%
Mトナー5	M着色粒子5	チタン酸ストロンチウム2=1.2%・シリカ2=1.0%
Cトナー5	C着色粒子5	チタン酸ストロンチウム2=1.2%・シリカ2=1.0%
Bkトナー6	Bk着色粒子6	チタン酸ストロンチウム3=1.0%・シリカ1=1.2%
Yトナー6	Y着色粒子6	チタン酸ストロンチウム3=1.0%・シリカ1=1.2%
Mトナー6	M着色粒子6	チタン酸ストロンチウム3=1.0%・シリカ1=1.2%
Cトナー6	C着色粒子6	チタン酸ストロンチウム3=1.0%・シリカ1=1.2%
Bkトナー7	Bk着色粒子7	チタン酸ストロンチウム2=1.2%・シリカ1=1.2%
Yトナー7	Y着色粒子7	チタン酸ストロンチウム2=1.2%・シリカ1=1.2%
Mトナー7	M着色粒子7	チタン酸ストロンチウム2=1.2%・シリカ1=1.2%
Cトナー7	C着色粒子7	チタン酸ストロンチウム2=1.2%・シリカ1=1.2%

【表4】

【0195】

(19)

36

35

着色粒子番号	その次の頻度の割合																最大頻度と角無しトナーの存在量
	形状係数	形状係数	形状係数	形状係数	形状係数	形状係数	形状係数	形状係数	形状係数	形状係数	形状係数	形状係数	形状係数	形状係数	形状係数	形状係数	
Bk着色粒子7	1.41	1.42	1.39	1.42	1.39	1.42	1.39	1.42	1.39	1.42	1.39	1.42	1.39	1.42	1.39	1.42	91%
M着色粒子7	1.40	1.42	1.39	1.42	1.39	1.42	1.39	1.42	1.39	1.42	1.39	1.42	1.39	1.42	1.39	1.42	93%
C着色粒子7	1.43	1.39	1.42	1.39	1.42	1.39	1.42	1.39	1.42	1.39	1.42	1.39	1.42	1.39	1.42	1.39	91%
Bk着色粒子8	1.14	1.18	1.15	1.19	1.16	1.20	1.17	1.21	1.18	1.22	1.19	1.23	1.20	1.24	1.21	1.25	93%
Y着色粒子8	1.15	1.19	1.16	1.20	1.17	1.21	1.18	1.22	1.19	1.23	1.20	1.24	1.21	1.25	1.22	1.26	91%
M着色粒子8	1.14	1.18	1.15	1.19	1.16	1.20	1.17	1.21	1.18	1.22	1.19	1.23	1.20	1.24	1.21	1.25	91%
Bk着色粒子9	1.35	1.42	1.39	1.46	1.43	1.50	1.47	1.54	1.51	1.58	1.55	1.62	1.59	1.66	1.63	1.70	94%
Y着色粒子9	1.36	1.43	1.40	1.47	1.44	1.51	1.48	1.55	1.52	1.59	1.56	1.63	1.60	1.67	1.64	1.71	94%
C着色粒子9	1.34	1.41	1.38	1.45	1.42	1.49	1.46	1.53	1.50	1.57	1.54	1.61	1.58	1.65	1.62	1.69	94%
Bk着色粒子10	1.45	1.49	1.43	1.47	1.41	1.45	1.39	1.43	1.37	1.41	1.35	1.39	1.33	1.37	1.31	1.35	92%
Y着色粒子10	1.44	1.48	1.42	1.46	1.40	1.44	1.38	1.42	1.36	1.40	1.34	1.38	1.32	1.36	1.30	1.34	92%
M着色粒子10	1.46	1.50	1.44	1.48	1.42	1.46	1.40	1.44	1.38	1.42	1.36	1.40	1.34	1.38	1.32	1.36	92%
C着色粒子10	1.47	1.51	1.45	1.49	1.43	1.47	1.41	1.45	1.39	1.43	1.37	1.41	1.35	1.39	1.33	1.37	92%
Bk着色粒子11	1.56	1.60	1.54	1.58	1.52	1.56	1.50	1.54	1.48	1.52	1.46	1.50	1.44	1.48	1.42	1.46	92%
Y着色粒子11	1.57	1.61	1.55	1.59	1.53	1.57	1.51	1.55	1.49	1.53	1.47	1.51	1.45	1.49	1.43	1.47	92%
M着色粒子11	1.57	1.61	1.55	1.59	1.53	1.57	1.51	1.55	1.49	1.53	1.47	1.51	1.45	1.49	1.43	1.47	92%
C着色粒子11	1.59	1.63	1.57	1.61	1.55	1.59	1.53	1.57	1.51	1.55	1.49	1.53	1.47	1.51	1.45	1.49	92%
Bk着色粒子1	1.57	1.61	1.55	1.59	1.53	1.57	1.51	1.55	1.49	1.53	1.47	1.51	1.45	1.49	1.43	1.47	92%
Y着色粒子1	1.57	1.61	1.55	1.59	1.53	1.57	1.51	1.55	1.49	1.53	1.47	1.51	1.45	1.49	1.43	1.47	92%
M着色粒子1	1.57	1.61	1.55	1.59	1.53	1.57	1.51	1.55	1.49	1.53	1.47	1.51	1.45	1.49	1.43	1.47	92%
C着色粒子1	1.57	1.61	1.55	1.59	1.53	1.57	1.51	1.55	1.49	1.53	1.47	1.51	1.45	1.49	1.43	1.47	92%

【0193】次に、Bk着色粒子1/Y着色粒子1/M着色粒子1/C着色粒子1~Bk着色粒子11/Y着色粒子11/M着色粒子11/C着色粒子11の各々に、外添剤を添加して対応する各トナー1~12を製した。

【表3】

【0194】

(21)

39

40

トナー番号	青色粒子番号	外添剤
Bkトナー8	Bk黄色粒子8	チタン酸バリウム1=1.2%・シリカ1=1.2%
Yトナー8	Y黄色粒子8	チタン酸バリウム1=1.2%・シリカ1=1.2%
Mトナー8	M青色粒子8	チタン酸バリウム1=1.2%・シリカ1=1.2%
Cトナー8	C青色粒子8	チタン酸バリウム1=1.2%・シリカ1=1.2%
Bkトナー9	Bk青色粒子9	チタン酸ストロンチウム3=1.2%・シリカ1=1.2%
Yトナー9	Y青色粒子9	チタン酸ストロンチウム3=1.2%・シリカ1=1.2%
Mトナー9	M青色粒子9	チタン酸ストロンチウム3=1.2%・シリカ1=1.2%
Cトナー9	C青色粒子9	チタン酸ストロンチウム3=1.2%・シリカ1=1.2%
Bkトナー10	Bk黄色粒子10	チタン酸ストロンチウム1=1.5%・シリカ1=1.2%
Yトナー10	Y黄色粒子10	チタン酸ストロンチウム1=1.5%・シリカ1=1.2%
Mトナー10	M青色粒子10	チタン酸ストロンチウム1=1.5%・シリカ1=1.2%
Cトナー10	C青色粒子10	チタン酸ストロンチウム1=1.5%・シリカ1=1.2%
Bkトナー11	Bk青色粒子11	チタン酸ストロンチウム1=1.2%・シリカ1=1.2%
Yトナー11	Y青色粒子11	チタン酸ストロンチウム1=1.2%・シリカ1=1.2%
Mトナー11	M青色粒子11	チタン酸ストロンチウム1=1.2%・シリカ1=1.2%
Cトナー11	C青色粒子11	チタン酸ストロンチウム1=1.2%・シリカ1=1.2%
Bkトナー12	Bk青色粒子12	チタン酸ストロンチウム無し・シリカ1=1.2%
Yトナー12	Y青色粒子12	チタン酸ストロンチウム無し・シリカ1=1.2%
Mトナー12	M青色粒子12	チタン酸ストロンチウム無し・シリカ1=1.2%
Cトナー12	C青色粒子12	チタン酸ストロンチウム無し・シリカ1=1.2%

表1、2中の

*チタン酸ストロンチウム1：数平均一次粒子径=350nm

*チタン酸ストロンチウム2：数平均一次粒子径=125nm

*チタン酸ストロンチウム3：数平均一次粒子径=400nm

*シリカ1：ジクロロジメチルシラン処理された数平均一次粒子径が12nmの疎水性シリカ（疎水化度=62）

【0196】*チタン酸ストロンチウム1：数平均一次

粒子径=350nm

*チタン酸ストロンチウム2：数平均一次粒子径=12

5nm

*チタン酸ストロンチウム3：数平均一次粒子径=40

0nm

*シリカ1：ジクロロジメチルシラン処理された数平均

一次粒子径が12nmの疎水性シリカ（疎水化度=6

2）

（現像剤の製造）Bkトナー1/Yトナー1/Mトナ

1/Cトナー1～Bkトナー12/Yトナー12/Mト

ナー12/Cトナー12の各々に、シリコーン樹脂で被

覆した45μmフエライトキャリアとを混合し、トナ

ーに於いて、Bk現像剤1/Y現像剤1/M現像剤

1/C現像剤1～Bk現像剤12/Y現像剤12/M現

像剤12/C現像剤12とする。

【0197】（評価（非接触現像方式））評価は、コニ

カ社製カラープリンター「KonicaKL2010」

を改造して使用した。条件を下記に示す。感光体として

は積層型有機感光体を使用した。

【0198】・感光体表面電位=-750V

・DCバイアス=-610V

・ACバイアス=Vp-p：2700V

・交番電界周波数=5000Hz

・Dsd=570μm

・押圧規制力=0.10N/mm

・押圧規制棒=SUS416（磁性ステンレス製）

/直径3mm

・現像剤層厚=150μm

・現像剤層厚=20mm

定着剤としては圧接方式の加熱定着器を採用した。

【0199】なお、以下に実施例1～11、比較例1と

して現像剤の組み合わせを示す。

【0200】

【表5】

(22)

41

42

実施例番号	現像剤組み合わせ											
実施例1	Bk現像剤1	Y現像剤1	M現像剤1	C現像剤1	比較例1	Bk現像剤1	Y現像剤1	M現像剤1	C現像剤1	比較例2	Bk現像剤2	Y現像剤2
実施例2	Bk現像剤2	Y現像剤2	M現像剤2	C現像剤2	比較例3	Bk現像剤3	Y現像剤3	M現像剤3	C現像剤3	比較例4	Bk現像剤4	Y現像剤4
実施例3	Bk現像剤3	Y現像剤3	M現像剤3	C現像剤3	比較例5	Bk現像剤5	Y現像剤5	M現像剤5	C現像剤5	比較例6	Bk現像剤6	Y現像剤6
実施例4	Bk現像剤4	Y現像剤4	M現像剤4	C現像剤4	比較例7	Bk現像剤7	Y現像剤7	M現像剤7	C現像剤7	比較例8	Bk現像剤8	Y現像剤8
実施例5	Bk現像剤5	Y現像剤5	M現像剤5	C現像剤5	比較例9	Bk現像剤9	Y現像剤9	M現像剤9	C現像剤9	比較例10	Bk現像剤10	Y現像剤10
実施例6	Bk現像剤6	Y現像剤6	M現像剤6	C現像剤6	比較例11	Bk現像剤11	Y現像剤11	M現像剤11	C現像剤11	比較例12	Bk現像剤12	Y現像剤12
実施例7	Bk現像剤7	Y現像剤7	M現像剤7	C現像剤7	比較例13	Bk現像剤13	Y現像剤13	M現像剤13	C現像剤13	比較例14	Bk現像剤14	Y現像剤14
実施例8	Bk現像剤8	Y現像剤8	M現像剤8	C現像剤8	比較例15	Bk現像剤15	Y現像剤15	M現像剤15	C現像剤15	比較例16	Bk現像剤16	Y現像剤16
実施例9	Bk現像剤9	Y現像剤9	M現像剤9	C現像剤9	比較例17	Bk現像剤17	Y現像剤17	M現像剤17	C現像剤17	比較例18	Bk現像剤18	Y現像剤18
実施例10	Bk現像剤10	Y現像剤10	M現像剤10	C現像剤10	比較例19	Bk現像剤19	Y現像剤19	M現像剤19	C現像剤19	比較例20	Bk現像剤20	Y現像剤20
実施例11	Bk現像剤11	Y現像剤11	M現像剤11	C現像剤11	比較例21	Bk現像剤21	Y現像剤21	M現像剤21	C現像剤21	比較例22	Bk現像剤22	Y現像剤22
比較例1	Bk現像剤1	Y現像剤1	M現像剤1	C現像剤1	比較例23	Bk現像剤23	Y現像剤23	M現像剤23	C現像剤23	比較例24	Bk現像剤24	Y現像剤24

【0201】（評価方法）上記した現像剤の組み合わせ

を使用し、前述の評価機を使用し、高温高湿環境（30

℃、80%RH）にて画素率が全色合わせて15%の画

像を使用し20,000枚印刷評価を実施した。下記に

示す評価を初期と20,000枚後で実施し、変動の有

無を確認した。

【0202】画像として、初期と20,000枚後に1

0%網点画像、2ドットライン、白紙、二次色画像（R

GB）を出力した。

【0203】（1）10%網点の濃度

2.0mm×2.0mmの10%網点画像部について、マク

ベス反射濃度計「RD-918」を用いて白地部に対す

る相対画像濃度を測定した。

【0204】10%網点濃度の評価は、ドットの再現性

およびハーフトーンの再現性を評価するために行ったも

ので、濃度変化が0.10以内であれば画質変化は少な

く問題ないといえる。

【0205】この評価についてはBk現像剤についての

み実施した。

（2）ライン幅

2ドットラインの画像信号に対応するライン画像のライ

ン幅を印字評価システム「RT2000」（ヤーマン社

製）によって測定した。

【0206】1枚目の形成画像のライン幅および20,000

枚目の形成画像のライン幅の何れもが200μm

以下であり、かつ、ライン幅の変化が10μm未満であ

れば、細線再現性は問題ないといえる。なお、この評価

はBk現像剤に限定して実施した。

【0207】（3）カブリ濃度

印字されていない白紙について、マクベス反射濃度計

「RD-918」を用いて20ヶ所の絶対画像濃度を測

定して平均し、白紙濃度とする。次に評価形成画像の白

地部分について、同様に20ヶ所の絶対画像濃度を測定

して平均し、この平均濃度から白紙濃度を引いた値をカ

ブリ濃度として評価した。

【0208】カブリ濃度が0.010以下であれば、カ

ブリは実用的に問題ないといえる。

（4）色差

1枚目の形成画像および20,000枚目の形成画像各

々における二次色（レッド、ブルー、グリーン）のソリ

ッド画像部の色を「Macbeth Color-ey

e7000」により測定し、CMC（2：1）色差を

用いて色差を算出した。

【0209】CMC（2：1）色差式で求められた色差

が5以下であれば、形成された画像の色の味の変化が許容

できる程度といえる。

【0210】カートナーの二次色の評価については、表

5に示すトナーの組み合わせにより画像を形成して評価

した。

【0211】

【表6】

(23)

43

44

実施例番号	10%照点濃度		ライン幅	
	初期	2万枚後	初期	2万枚後
実施例1	0.11	0.12	186 μ m	185 μ m
実施例2	0.11	0.12	183 μ m	185 μ m
実施例3	0.11	0.12	187 μ m	189 μ m
実施例4	0.11	0.12	185 μ m	189 μ m
実施例5	0.12	0.13	188 μ m	193 μ m
実施例6	0.11	0.12	184 μ m	188 μ m
実施例7	0.11	0.12	186 μ m	189 μ m
実施例8	0.10	0.12	185 μ m	188 μ m
実施例9	0.11	0.12	186 μ m	188 μ m
実施例10	0.11	0.13	188 μ m	195 μ m
実施例11	0.12	0.14	188 μ m	197 μ m
比較例1	0.12	0.25	188 μ m	208 μ m

【0212】

* * 【表7】

実施例番号	カブリ濃度		色差	
	初期	2万枚後	R	G B
実施例1	0.001	0.001	3.2	2.9 3.3
実施例2	0.001	0.001	3.5	3.3 3.8
実施例3	0.001	0.001	3.2	3.4 3.3
実施例4	0.001	0.001	3.2	2.9 3.3
実施例5	0.001	0.001	4.2	4.0 4.3
実施例6	0.001	0.001	3.3	3.0 3.4
実施例7	0.001	0.001	3.5	2.9 3.4
実施例8	0.001	0.001	4.3	4.1 4.4
実施例9	0.001	0.001	3.4	3.1 3.3
実施例10	0.001	0.007	4.4	4.5 4.5
実施例11	0.001	0.008	4.8	4.7 4.6
比較例1	0.001	0.015	10.2	12.1 12.4

【0213】以上の様に、実施した画像形成によれば、本発明内においては、画質に優れ、繰り返しの画像形成によっても画質の変化が少なく、二次色の色差も小さい。

【0214】

【発明の効果】本発明により、現像性および細線再現性に優れ、高画質な画像を長期にわたって安定的に形成することができる。高画質な画像を長期にわたって安定的に形成することができ、高画質な画像を長期にわたって安定的に形成することができる。高画質な画像を長期にわたって安定的に形成することができる。

【図面の簡単な説明】
【図1】搬送装置の構成を示す斜視図。
【図2】好ましく使用することのできる搬送装置を備えた一例を示す斜視図。

【図3】好ましく使用することのできる搬送装置を備えた一例を示す斜視図。
【図4】好ましく使用することのできる搬送装置を備えた一例を示す斜視図。
【図5】好ましく使用することのできる搬送装置を備えた一例を示す斜視図。
【図6】好ましく使用することのできる搬送装置を備えた一例を示す斜視図。
【図7】好ましく使用することのできる搬送装置を備えた一例を示す斜視図。
【図8】好ましく使用することのできる搬送装置を備えた一例を示す斜視図。
【図9】好ましく使用することのできる搬送装置を備えた一例を示す斜視図。
【図10】好ましく使用することのできる搬送装置を備えた一例を示す斜視図。
【図11】好ましく使用することのできる搬送装置を備えた一例を示す斜視図。

50

(24)

45

46

す説明図であり、(b)および(c)は、それぞれのトナー粒子の投影像を示す説明図。

【図12】非接触搬送方式による搬送装置の一例を示す説明図。

【図13】定着器の構成の一例を示す説明図。

【符号の説明】

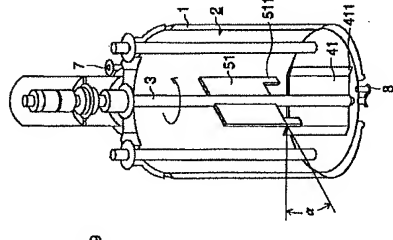
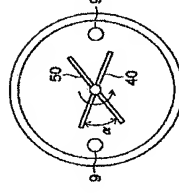
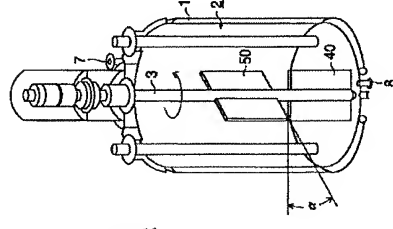
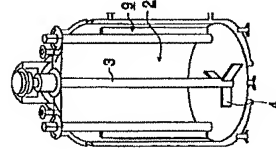
- 1 熱交換用ジャケット
- 2 搬送槽
- 3 回転軸
- 4 搬送翼
- 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46 下段に位置する搬送翼
- 411, 422, 431, 441 折り曲げ部
- 421 スリット
- 423, 432, 442, 511 フィン
- 50, 51, 52, 53, 54, 56, 65 上段に位置する搬送翼
- 55 中段に位置する搬送翼
- 5a, 5b, 5c, 5d 搬送翼
- 6b, 6c, 6d 中孔部
- α 交差角
- 73 感光体

【図1】

【図2】

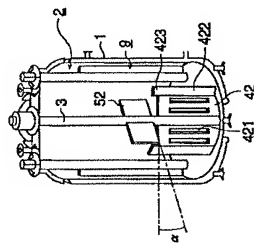
【図3】

【図4】

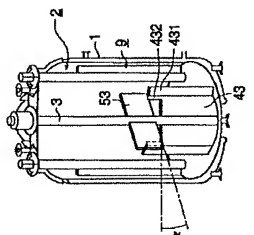


(25)

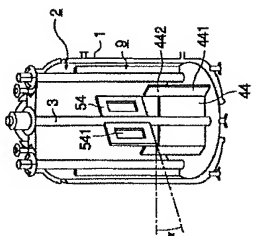
【図5】



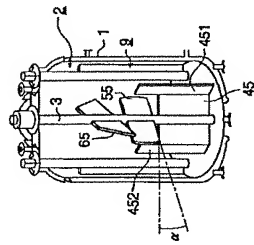
【図6】



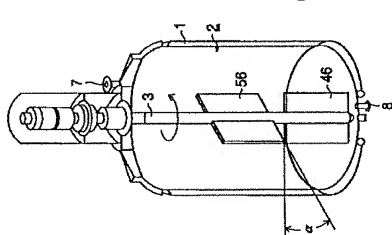
【図7】



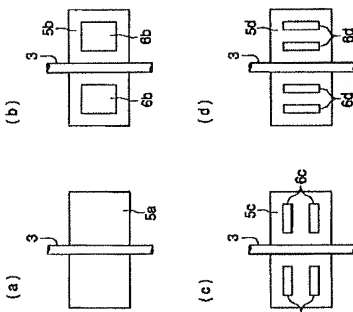
【図8】



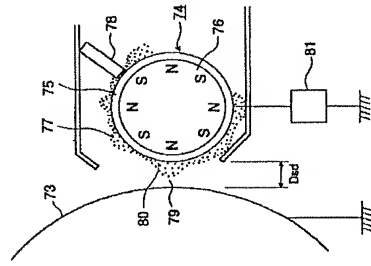
【図9】



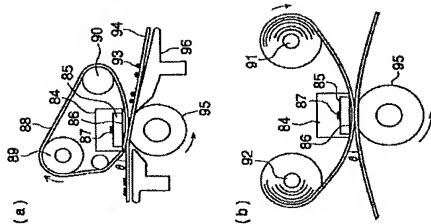
【図10】



【図12】

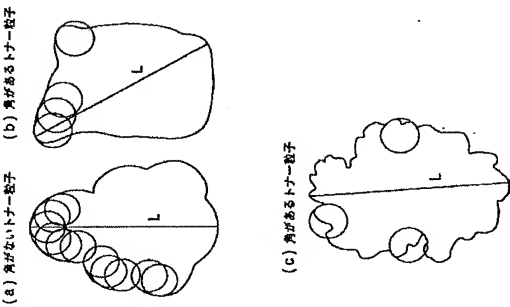


【図13】



(26)

【図11】



フロントページの続き

(72)発明者 山田 裕之
東京都八王子市石川町2970番地
株式会社

Fターム(参考) 2H005 AA08 AA15 AB03 AB06 CB08
EA05 EA07

【公開番号】特開2001-117269
【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【ST公報種別】A5
【公開日】2001年(2001)4月27日
【出願番号】特願平11-292167
【発行日】2005年(2005)6月16日
【部門区分】第6部門第2区分
【国際特許分類第7版】
G03G 9/087
G03G 7/00
【FI】
G03G 9/08 321
G03G 7/00 A
【手続補正書】
【提出日】2004年(2004)9月10日
【手続補正1】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0029
【補正方法】変更
【補正の内容】

【0029】
ゴム状平組織（プラトー域）が観察された場合は、その中心温度における貯蔵弾性率 G' の値を用い、次式より見掛けの架橋密度を算出し、これを本発明の架橋密度 Me とした。
$$Me = G' / 3 \phi RT$$

（式中、 ϕ ：フロントファクター、 Me ：見掛けの架橋密度、 R ：気体定数、 T ：温度、 G' ：ゴム状態の貯蔵弾性率